

DOCKET NO.: 221282US0XPCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Michel PINERI et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR00/02752

INTERNATIONAL FILING DATE: October 4, 2000

FOR: SULFONATED POLYIMIDES, MEMBRANES PREPARED WITH THEM, AND FUEL CELL DEVICE COMPRISING THESE MEMBRANES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

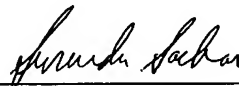
COUNTRY
France

APPLICATION NO
99 12356

DAY/MONTH/YEAR
04 October 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR00/02752. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

06 OCT. 2000

FR00/2752



REC'D 24 OCT 2000	
WIPO	PCT

EJU

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

DOCUMENT DE PRIORITÉ

COPIE OFFICIELLE

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 OCT. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **4 OCT 1999**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9912358**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**
DATE DE DÉPÔT **4/10/1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

BREVATOME
3, rue du Docteur Lancereaux
75008 PARIS

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire
☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale
☒ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent 7068 du 12.06.98
références du correspondant B 13400.3/PA
téléphone 01 53839400
DD 1983 date

Établissement du rapport de recherche

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

POLYIMIDES SULFONES, MEMBRANES PREPAREES AVEC CEUX-CI ET DISPOSITIF DE PILE A COMBUSTIBLE COMPORTANT CES MEMBRANES.

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Norm et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Etablissement public de caractère scientifique,
technique et industriel

Nationalité (s)

française

Adresse (s) complète (s)

Pays

31-33, rue de la Fédération
75752 PARIS 15ème

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

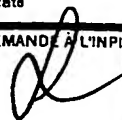
(nom et qualité du signataire)

P. AUDIER
422.5S/002



SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08


Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 13400.3/PA DD 1983	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		99.12356 du 4:10.1999	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) POLYIMIDES SULFONES, MEMBRANES PREPAREES AVEC CEUX-CI ET DISPOSITIF DE PILE A COMBUSTIBLE COMPORTANT CES MEMBRANES.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31/33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PINERI	
Prénoms		Michel	
Adresse	Rue	Chemin de la Croix verte	
	Code postal et ville	38330	MONTBONNOT
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		GEBEL	
Prénoms		Gérard	
Adresse	Rue	58, hameau des charmettes	
	Code postal et ville	38120	SAINT EGREVE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		CORNET	
Prénoms		Nathalie	
Adresse	Rue	8, rue Abbé Grégoire	
	Code postal et ville	38000	GRENOBLE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 23 DECEMBRE 1999 P.AUDIER 422.5/S002			


DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 13400.3/PA DD 1983	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		99.12356 du 4.10.1999	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) POLYIMIDES SULFONES, MEMBRANES PREPAREES AVEC CEUX-CI ET DISPOSITIF DE PILE A COMBUSTIBLE COMPORTANT CES MEMBRANES.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31/33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		JOUSSE	
Prénoms		Franck	
Adresse	Rue	56ter rue d'Amboise	
	Code postal et ville	37000	TOURS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		MERCIER	
Prénoms		Régis	
Adresse	Rue	17, avenue Joannes Gazagne	
	Code postal et ville	69540	IRIGNY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 23 DECEMBRE 1999 P.AUDIER 422.5/S002			

POLYIMIDES SULFONES, MEMBRANES PREPAREES AVEC CEUX-CI
ET DISPOSITIF DE PILE A COMBUSTIBLE
COMPORTANT CES MEMBRANES.

5

DESCRIPTION

La présente invention a trait à des polyimides sulfonés, plus précisément à des polyimides sulfonés à durée de vie améliorée qui trouvent, en particulier, leur application dans la préparation de membranes échangeuses d'ions, conductrices ioniques, notamment destinées aux piles à combustible, en particulier aux piles à combustible à basses températures, c'est-à-dire fonctionnant généralement depuis la température ambiante jusqu'à environ 100°C.

En conséquence, l'invention a également trait aux membranes préparées avec lesdits polyimides sulfonés à durée de vie améliorée, et à un dispositif de pile à combustible, en particulier du type à électrolyte solide, comprenant au moins une desdites membranes.

Le domaine technique de l'invention peut ainsi être défini comme celui des piles à combustible, en particulier à piles à combustible du type à électrolyte solide.

Les piles à combustible du type à électrolyte polymère solide trouvent, en particulier, leur application dans les véhicules électriques qui font actuellement l'objet de nombreux programmes de développement, afin d'apporter une solution à la pollution causée par les véhicules à moteur thermique.

Les piles à combustible à électrolyte polymère solide pourraient permettre, en jouant le rôle de convertisseur d'énergie électrochimique, associé à un réservoir d'énergie embarquée, par exemple de l'hydrogène ou un alcool, de surmonter les problèmes, notamment d'automobile, de temps de recharge et d'autonomie, liés à l'utilisation de batteries dans les véhicules électriques.

L'assemblage schématique d'une pile à combustible, permettant la production d'énergie électrique, est représenté en partie sur la figure 1 jointe.

L'élément essentiel d'une telle pile est une membrane de type échangeuse d'ions formée d'un électrolyte solide polymère (1), sert à séparer le compartiment anodique (2), où se produit l'oxydation du combustible, tel que l'hydrogène H_2 (4), selon le schéma :



du compartiment cathodique (3), où l'oxydant, tel que l'oxygène de l'air O_2 (5) est réduit, selon le schéma :



avec production d'eau (6), tandis que l'anode et la cathode sont reliées par un circuit extérieur (10). L'eau ainsi produite circule entre les deux

compartiments par électro-osmose et par diffusion (flèches 11, 12).

Les électrodes volumiques (13), placées de part et d'autre de la membrane, comprennent
 5 généralement une zone active (14) et une zone diffusionnelle (15). La zone active est constituée de graphite poreux recouvert de grains de métal noble (16), tel que le platine, et un mince dépôt de polymère conducteur ionique, de structure similaire à celle de
 10 la membrane, permet le transport ionique. La zone diffusionnelle (15) est constituée d'un poreux rendu hydrophobe par l'intégration d'un polymère hydrophobe, tel que le PTFE. Le caractère hydrophobe permet l'évacuation de l'eau liquide.

15 Les protons produits à l'anode, par oxydation, par exemple de l'hydrogène en surface des grains de platine, sont transportés (9) au travers de la membrane jusqu'à la cathode où ils se recombinaient avec les ions produits par la réduction, par exemple de
 20 l'oxygène de l'air pour donner de l'eau (6).

Les électrons, ainsi produits (17), permettent d'alimenter, par exemple, un moteur électrique (18) placé dans le circuit extérieur (10), avec comme seul sous-produit de la réaction, de l'eau.

25 L'ensemble membrane et électrodes est un assemblage très mince d'une épaisseur de l'ordre du millimètre et chaque électrode est alimentée par l'arrière, par exemple à l'aide d'une plaque cannelée, par les gaz.

30 Les densités de puissance obtenues par cette recombinaison et qui sont généralement de l'ordre

de 0,5 à 2 W/cm², dans le cas où l'on met en oeuvre de l'hydrogène et de l'oxygène, nécessitent l'association de plusieurs de ces structures électrode volumique-membrane-électrode volumique pour obtenir, par exemple les 50 kW nécessaires à un véhicule électrique standard.

Autrement dit, il est nécessaire d'assembler un nombre important de ces structures, dont les surfaces élémentaires peuvent être de l'ordre de 20 x 20 cm², pour obtenir la puissance voulue, notamment dans le cas où la pile à combustible est mise en œuvre dans un véhicule électrique.

Dans ce but, chaque ensemble formé de deux électrodes et d'une membrane, définissant une cellule élémentaire de la pile à combustible, est ainsi disposé entre deux plaques étanches (7, 8) qui, d'une part, assurent la distribution de l'hydrogène, côté anode et, d'autre part, de l'oxygène côté cathode. Ces plaques sont appelées des plaques bipolaires.

La membrane conductrice ionique est généralement une membrane organique contenant des groupes ioniques qui, en présence d'eau, permettent la conduction des protons (9) produits à l'anode par oxydation de l'hydrogène.

L'épaisseur de cette membrane est de quelques dizaines à quelques centaines de microns et résulte d'un compromis entre la tenue mécanique et la chute ohmique. Cette membrane permet également la séparation des gaz. La résistance chimique et électrochimique de ces membranes permet, en général, un

fonctionnement en pile sur des durées supérieures à 1 000 heures.

Le polymère constituant la membrane doit donc remplir un certain nombre de conditions relatives
5 à ses propriétés mécaniques, physico-chimiques et électriques.

Le polymère doit tout d'abord pouvoir donner des films minces, de 50 à 100 micromètres, denses, sans défauts. Les propriétés mécaniques, module
10 de contrainte à la rupture, ductilité, doivent le rendre compatible avec les opérations d'assemblage comprenant, par exemple, un serrage entre des cadres métalliques.

Les propriétés doivent être préservées en passant à l'état sec à l'état humide.
15

Le polymère doit avoir une bonne stabilité thermique à l'hydrolyse et présenter une bonne résistance à la réduction et à l'oxydation jusqu'à 100°C. Cette stabilité s'apprécie en terme de variation
20 de résistance ionique, et en terme de variation des propriétés mécaniques.

Le polymère doit enfin posséder une forte conductivité ionique, cette conductivité est apportée par des groupements acides forts, tels que des
25 groupements acides phosphoriques, mais surtout sulfoniques reliés à la chaîne du polymère. De ce fait, ces polymères seront généralement définis par leur masse équivalente, c'est-à-dire par le poids de polymère en gramme par équivalent acide.

30 A titre d'exemple, les meilleurs systèmes développés actuellement sont capables de fournir une

puissance spécifique de 1 W.cm^{-2} , soit une densité de courant de 2 A.cm^{-2} pour 0,5 Volts.

Depuis 1950, de nombreuses familles de polymères sulfonés ont été testés comme membranes sans qu'il soit actuellement possible d'établir avec certitude des relations entre structure chimique, morphologie du film et performances.

On a tout d'abord mis en oeuvre des résines de type phénolique sulfonées préparées par sulfonation de produits polycondensés, tels que les polymères phénol-formaldéhyde.

Les membranes préparées avec ces produits sont peu coûteuses, mais n'ont pas une stabilité à l'hydrogène suffisante à $50-60^{\circ}\text{C}$ pour des applications de longue durée.

On s'est ensuite tourné vers les dérivés du polystyrène sulfoné qui présentent une stabilité supérieure à celle des résines phénoliques sulfonées, mais ne peuvent être utilisés à plus de $50-60^{\circ}\text{C}$.

Les meilleurs résultats sont actuellement obtenus avec des copolymères dont la chaîne principale linéaire est perfluorée et dont la chaîne latérale porte un groupement acide sulfonique.

Ces copolymères sont disponibles dans le commerce sous la marque déposée de NAFION® de la Société Du Pont, ou ACIPLEX-S® de la Société Asahi Chemical, d'autres sont expérimentaux, produits par la Société DOW pour la fabrication de la membrane dénommée "XUS".

Ces produits ont fait l'objet de nombreux développements et conservent leurs propriétés plusieurs

milliers d'heures entre 80 et 100°C avec des densités de courant dépendant des pressions partielles des gaz et de la température. La densité de courant est typiquement de 1 A.cm⁻² à 0,7 Volts pour le Nafion® 112
5 avec une épaisseur de 50 µm.

La stabilité thermique de ces structures, c'est-à-dire, dans le cas présent, la capacité de résister à l'hydrolyse acide, et la dégradation par des radicaux libres produits au cours du fonctionnement de
10 la pile, à une température comprise entre 60 et 100°C, pendant plusieurs milliers d'heures, est démontrée.

Aux critères déjà indiqués plus haut, qui doivent être remplis par la membrane, il convient d'ajouter la résistance à l'oxydation au contact de
15 l'oxygène du compartiment cathodique et la résistance à la réduction en présence d'H₂.

D'autre part, dans l'optique du développement de piles à combustible utilisables pour la traction automobile, un autre problème essentiel,
20 désormais bien identifié par les experts, est le coût de la membrane, ce dernier est avec celui des plaques bipolaires le facteur prépondérant influençant le prix de revient de la pile à combustible.

En 1995, le coût des membranes produites ou
25 en développement est de l'ordre de 3 000 à 3 500 F/m² et l'on estime qu'il faut diviser ce coût par 10, voire par 20, pour assister à un développement industriel des piles à combustible pour l'industrie automobile.

Dans une perspective d'abaissement des
30 coûts, des poly 1,4-(diphényl-2,6)-phényléther sulfonés sur la chaîne principale, des polyéther-sulfones et

polyéther-cétones ont été synthétisés et testés sans réellement rivaliser avec les membranes fluorées en ce qui concerne les performances instantanées et la durabilité.

5 Afin de fournir des membranes répondant aux conditions, déjà mentionnées ci-dessus, relatives notamment à leurs propriétés mécaniques, physico-chimiques et électriques, tout en présentant un coût de fabrication nettement plus faible que celui, 10 prohibitif des membranes perfluorées, décrits plus haut, ont été développés de nouveaux polymères en polyimides sulfonés qui sont décrits dans le document FR-A-2 748 485. La possibilité d'utilisation de membranes en ces polyimides sulfonés dans une pile à 15 combustible a été amplement démontrée par un fonctionnement pendant plus de 3 000 heures avec de bonnes performances.

En outre, il a été montré que les membranes obtenues à partir de polyimides sulfonés ne subissaient 20 que peu de dégradation par les radicaux libres formés au cours du fonctionnement en pile.

En effet, au cours du fonctionnement de ces membranes en pile à combustible, des radicaux libres se forment à partir du H_2O_2 , résultant de la réduction 25 incomplète - à 2 électrons - de l'oxygène et de la réaction de cette eau oxygénée avec des impuretés au sein de la membrane. Les radicaux OH^\cdot et OH_2^\cdot , ainsi formés réagissent avec les chaînes non perfluorées, entraînant la rupture des liaisons C-C.

La rupture des liaisons entraîne à son tour une perte des propriétés mécaniques et une perte de conduction ionique par élution de courtes séquences contenant des fonctions sulfoniques. Ce type de
5 dégradation semble se produire avec la plupart des structures des polymères non perfluorés, et seules des solutions partielles permettant de limiter l'élution des groupes sulfoniques, par exemple, une réticulation, ont été mises en place.

10 Un test simple montrant la sensibilité aux radicaux libres des polymères, consiste à immerger les membranes dans une solution de H_2O_2 contenant des ions ferreux à une température de $80^\circ C$.

Un résultat similaire a été indiqué dans le
15 document WO-A-99/10165 pour des membranes obtenues à partir de polyimides contenant des dianhydrides phtaliques.

Cependant, si ces membranes obtenues à partir de polyimides sulfonés ne subissent pas de
20 dégradation par les radicaux libres formés au cours du fonctionnement en pile, elles peuvent par contre se dégrader par hydrolyse des polyimides en présence d'eau.

Cette réaction d'hydrolyse induit de
25 manière semblable des cassures de chaînes et l'élution des fonctions sulfoniques.

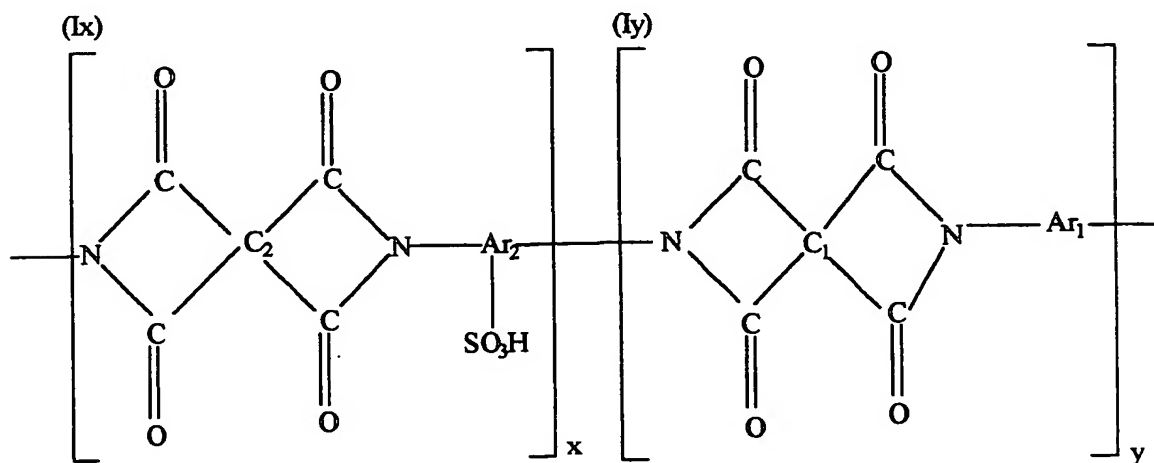
L'hydrolyse constitue donc un des facteurs de dégradation majeur des polyimides.

Il existe donc un besoin pour des
30 polyimides sulfonés dont la résistance à l'hydrolyse soit améliorée.

Le but de la présente invention est de fournir un polymère de polyimide sulfoné qui réponde à ce besoin.

Le but de la présente invention est encore de fournir un polymère de polyimide sulfoné qui ne présente pas les inconvénient, limitations, défauts et désavantages des polyimides sulfonés de l'art antérieur et qui résolvent les problèmes de l'art antérieur.

Ce but et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention par un polyimide sulfoné séquencé formé par les blocs ou séquences représentés par les formules (I_x) et (I_y) suivantes :



dans lesquelles :

- x est un nombre réel supérieur ou égal à 4 ; et
- y est un nombre réel supérieur ou égal à 5 ;
- et les groupes C₁ et C₂ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe tétravalant comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique,

éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ; C₁ et C₂ formant chacun, avec les groupes imides voisins, des cycles à 5 ou 6 atomes,

- 5 - les groupes Ar₁ et Ar₂ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et
10 comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ; au moins un desdits cycles aromatiques carbonés et/ou hétérocycle de Ar₂ étant, en outre, substitué par au moins un groupe acide sulfonique.

- 15 ~~De manière surprenante, il a été montré que les réactions et hydrolyse qui affectent normalement les polyimides sulfonés étaient considérablement réduites lorsque l'on allongeait la longueur de la séquence ou bloc qui contient les groupes sulfoniques,~~
20 c'est-à-dire de la séquence ou bloc hydrophile.

- Il s'est avéré que la sensibilité à l'hydrolyse était considérablement réduite pour des polymères dont les blocs ou séquences hydrophiles étaient constitués d'un nombre d'unités de répétition
25 (correspondant à la valeur de x) au moins égal à 4. Cet allongement de la séquence hydrophile induit un allongement semblable de la séquence hydrophobe, c'est-à-dire de la séquence ou bloc qui ne contient pas de groupes sulfoniques.

- 30 La longueur de ces blocs ou séquences est définie par le nombre y qui représente le nombre

d'unités de répétition des blocs hydrophobes. Ce nombre y sera, de ce fait, selon l'invention, par exemple au moins égal à 5.

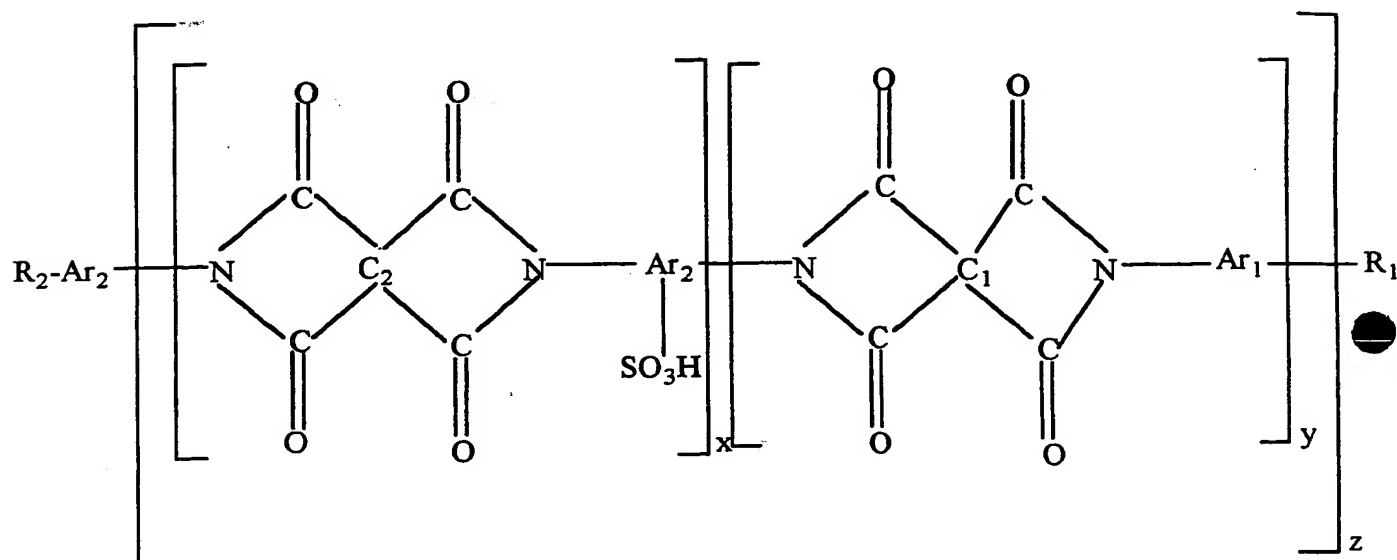
Le polymère selon l'invention mis, par exemple, sous forme de membranes, présente une grande stabilité mécanique, c'est-à-dire qu'il conserve toutes ses propriétés mécaniques, même après une durée prolongée à de l'eau, en particulier aucune fissure n'est observée, même après plusieurs centaines d'heures à 80°C dans l'eau.

En d'autres termes, la fragilisation des polymères selon l'invention, mis par exemple sous la forme de membranes, et qui résulte de leur vieillissement, sous l'effet des phénomènes d'hydrolyse, est notablement étonnamment réduite par rapport aux polyimides sulfonés qui ne répondent pas aux conditions spécifiques relatives aux longueurs des blocs hydrophiles, définissant les polyamides sulfonés spécifiques selon l'invention.

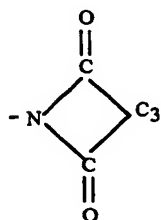
En outre, l'allongement des séquences ou blocs hydrophiles des polymères, selon l'invention, induit également une forte diminution de la perte de masse et de la chute de conductivité, qui est couramment observée avec les polymères de l'art antérieur, n'ayant pas une telle longueur des séquences hydrophiles et, par voie de conséquence, hydrophobes.

Il s'est avéré, en outre, que la résistance du polymère selon l'invention était particulièrement élevée pour une valeur de x, de préférence, de 4 à 15 ; cette valeur de x correspond à une valeur de y, de préférence, de 5 à 10.

Le copolymère selon l'invention peut être défini comme un copolyimide sulfoné séquencé et répond, de préférence, à la formule générale suivante (I) :



5 dans laquelle C_1 , C_2 , Ar_1 et Ar_2 , x et y ont la signification déjà donnée ci-dessus et où chacun des groupes R_1 et R_2 représente NH_2 , ou un groupe de formule :



10

où C_3 est un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle
15 à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant

de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O, C₃ formant avec le groupe imide voisin un cycle à 5 ou 6 atomes.

Dans la formule (I) ci-dessus, en outre :

5 - z représente un nombre, de préférence 1 à 10, de préférence encore de 2 à 6.

Le poids moléculaire du polyimide selon l'invention est généralement de 10 000 à 100 000, de préférence de 20 000 à 80 000.

10 Le poids moléculaire équivalent du polyimide selon l'invention est, de préférence, de 400 à 2500, de préférence encore de 500 à 1 200.

15 Le poids moléculaire équivalent est défini par le poids de polymère en grammes par équivalent acide.

De ce fait, les nombres x et y seront choisis, de telle sorte que le poids moléculaire équivalent soit généralement de 400 à 2 500, de préférence encore de 500 à 1 200.

20 On a vu que des copolyimides sulfonés sont décrits de manière générale dans le document FR-A-2 748 485. Les copolymères décrits dans ce document ne présentent pas de résistance à l'hydrolyse et il n'est donné aucune indication sur la nature des polymères mis
25 en œuvre dans ce document qui peuvent être aussi bien séquencés, alternés, que statistiques.

Dans ce document, la longueur des séquences ou blocs hydrophiles et la longueur correspondante des blocs hydrophobes peut varier entre de larges limites
30 et n'est pas maîtrisée : ainsi x et y peuvent être

choisis dans un très large intervalle allant respectivement de 1 à 30 et de 1 à 20.

5 Ce document ne mentionne ni ne suggère en aucune manière, d'une part, que la longueur des séquences hydrophiles est un des facteurs essentiels influençant la résistance à l'hydrolyse des polyimides sulfonés et, d'autre part, que cette résistance à l'hydrolyse est améliorée de manière surprenante en choisissant une longueur des séquences hydrophiles
10 supérieure à un nombre spécifique d'unités ou motifs de répétition et se situant, de préférence, dans une plage étroite pour x allant de 4 à 15 ; cette longueur des surfaces hydrophiles influençant par voie de conséquence la longueur des séquences hydrophobes,
15 définie par y qui se trouve dans les plages, mentionnées plus haut.

Outre la résistance à l'hydrolyse sur une durée prolongée, qui se manifeste par l'absence de vieillissement et donc le maintien des propriétés
20 mécaniques et de conductivité dans le temps, les polyimides sulfonés selon l'invention présentent toutes les propriétés avantageuses des polyimides sulfonés qui sont, par exemple, décrites dans le document FR-A-2 748 485, c'est-à-dire que les propriétés
25 avantageuses connues des polyimides sulfonés ne sont pas affectées par le fait que les polyimides sulfonés selon l'invention se trouvent pourvus, à l'inverse des polyimides sulfonés de l'art antérieur d'une excellente résistance à l'hydrolyse.

30 Au contraire, les propriétés avantageuses sont conservées sur une longue durée.

Ainsi, les polymères selon l'invention présentent toutes les propriétés nécessaires à la réalisation de membranes et en particulier de membranes échangeuses de cations, spécifiquement conçues pour les piles à combustibles, et leurs performances sont essentiellement compatibles avec une application dans une pile à combustible.

L'invention concerne donc une membrane comprenant le polyimide sulfoné selon l'invention.

En particulier, ces copolymères peuvent être facilement mis sous la forme de films ou de membranes d'une épaisseur adéquate.

Ces polymères ont une capacité d'échange d'ions très élevée, supérieure à 0,4 meq/g, par exemple, de 0,8 à 2,5 meq/g.

Les membranes comprenant ces polymères ont également une grande stabilité thermique, notamment, à l'hydrolyse acide à haute température, c'est-à-dire pour les membranes les plus stables jusqu'à une température pouvant atteindre par exemple 100°C, et ce, pendant une longue durée pouvant atteindre, par exemple, 3 000 heures.

Ces conditions sont les conditions d'utilisation pouvant survenir dans les piles à combustible où les membranes, décrites dans ce document, sont essentiellement mises en oeuvre.

De même, les membranes, comprenant le polymère selon l'invention, ont d'excellentes résistances à la réduction et à l'oxydation.

Enfin, comme cela est décrit plus loin, les polyimides selon l'invention sont préparées de manière

simple, par des procédés éprouvés sur le plan industriel et à partir de matières premières disponibles et de faible coût. De ce fait, les membranes obtenues, ainsi que les piles à combustibles qui comprennent ces membranes, bien qu'elles présentent une longévité étonnamment accrue, ne voient-elles pas leur prix en souffrir.

L'invention concerne donc un dispositif de pile à combustible comprenant au moins une membrane selon l'invention.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail, en référence aux dessins joints, dans lesquels :

- la figure 1 représente schématiquement une pile à combustible comprenant plusieurs cellules élémentaires avec un assemblage Electrode-Membrane-Electrode, ainsi que des plaques bipolaires ;

- la figure 2 est un graphique qui donne l'évolution de la conductivité C en S/cm en fonction du temps t en heures pour des polymères ayant des longueurs de blocs hydrophiles différentes ; à savoir blocs de 3 unités de répétition (courbe A) ; blocs de 1 unité, polymère statistique (courbe B) ; bloc de 9 unités (courbe C) ; blocs de 5 unités (courbe D) ;

- la figure 3 est un graphique (diagramme d'impédance) qui donne $-I_m(Z)$ en fonction de $Re(Z)$ pour une membrane en un polymère présentant des blocs hydrophiles à 9 unités de répétition, avant dégradation ;

- les figures 4A et 4B sont des diagrammes d'impédances (NYQUIST) pour des membranes en un polymère présentant des blocs hydrophiles à 9 unités de répétition en fonction du temps de vieillissement ; à
 5 savoir : 355 heures (courbe A) ; 543 heures (courbes B) 704 heures (courbe C) ; 1 175 heures (courbe D) ; 2 008 heures (courbe E) et enfin 2 450 heures (courbe F) ;

- la figure 5 est un graphique qui illustre la perte de masse P en % en fonction du temps
 10 d'immersion dans l'eau (t) en heures pour un polyimide sulfoné dont la séquence hydrophile comprend 9 unités de répétition.

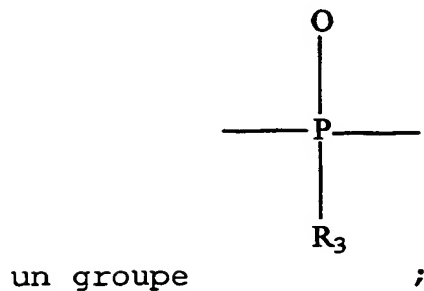
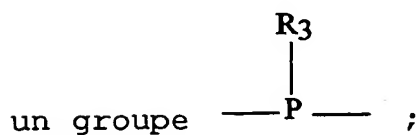
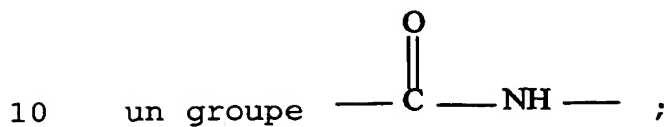
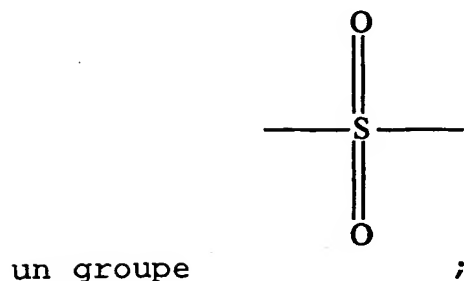
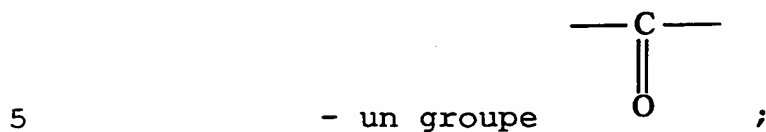
Dans les formules (I_x), (I_y) et (I) citées ci-dessus, C_1 et C_2 peuvent être identiques ou
 15 différents et représentent chacun, par exemple, un cycle benzénique éventuellement substitué, par un ou deux substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène ; ou plusieurs cycles benzéniques éventuellement substitués
 20 par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyle et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène, par exemple de 2 à 4 cycles, reliés entre eux par une simple liaison ou par un groupe divalent.

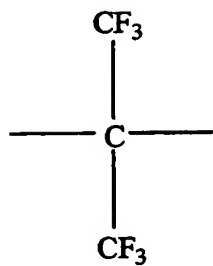
Ledit groupe divalent est choisi par
 25 exemple parmi :

- un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle linéaire ou ramifié (par exemple un groupe alkylidène ou alkylène) de 1 à 10 C éventuellement substitué, de préférence sur le même carbone, par un ou
 30 plusieurs halogènes choisis parmi F, Cl, Br et I et/ou par un ou plusieurs groupes hydroxyle(s), de préférence

encore ledit groupe divalent est un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle perfluoré, par exemple alkylène perfluoré.

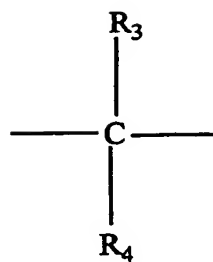
- un hétéroatome choisi parmi O, S ;





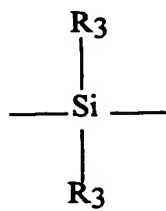
un groupe ;

5

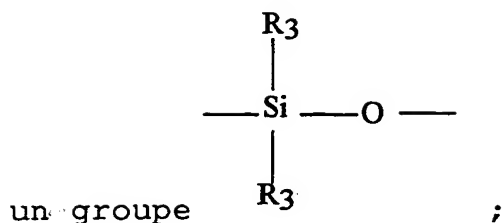


un groupe ;

10



un groupe ;



où R_3 et R_4 sont choisis parmi les groupes alkyle de 1 à 10 C tels que méthyle, éthyle, isopropyle, etc.

5 C_1 et C_2 peuvent également chacun représenter un groupe carboné polycyclique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène, comprenant
 10 par exemple de 2 à 5 cycles benzéniques choisis par exemple parmi le naphthalène, le phénanthrène, le coronène, le pérylène, etc.

C_1 et C_2 peuvent aussi représenter un hétérocycle ou un hétérocycle condensé, à caractère
 15 aromatique tel que thiophène, pyrazine, pyridine, furanne, quinoléine, quinoxaline, isobenzofuranne, cet hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles (par exemple méthyle, éthyle, isopropyle, etc.)
 20 et alcoxy de 1 à 10 C, et les atomes d'halogènes (F, Cl, Br, I).

Parmi les polyimides utilisables dans le cadre de l'invention, on citera ceux dans lesquels C_1 est un cycle benzénique et C_2 un ensemble de deux
 25 cycles benzéniques, reliés entre eux par un pont oxygène ; ou C_1 est constitué par des cycles benzéniques, de préférence encore par deux cycles

benzéniques reliés entre eux par un ou des groupe(s) perfluoroalkylène(s) et C₂ est constitué par des cycles benzéniques, de préférence encore par deux cycles benzéniques reliés par un ou des groupe(s) perfluoroalkyle(s) divalent(s) ou perfluoroalkylène(s) ; ou C₁ est un cycle benzénique et C₂ un cycle naphthalénique ; ou C₁ et C₂ sont tous deux des cycles naphthaléniques.

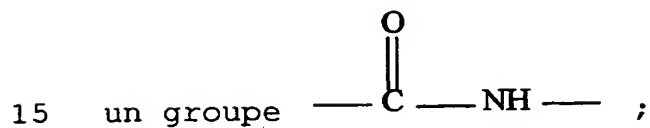
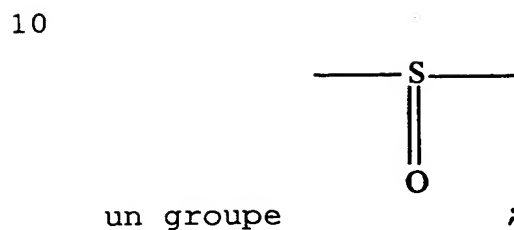
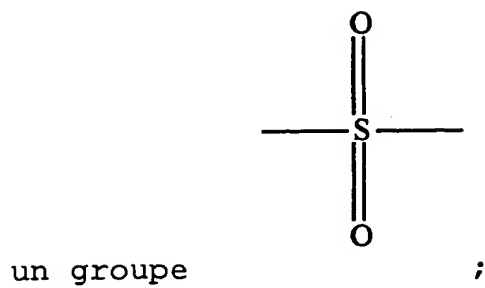
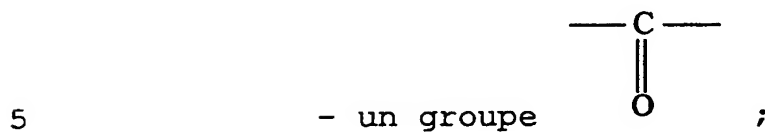
Ar₁ et Ar₂ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun par exemple un cycle benzénique divalent à enchaînement meta, ou para ; éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C tels que méthyle, éthyle, isopropyle, butyle, méthoxy.... et les atomes d'halogène ; ou plusieurs cycles benzéniques éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10C et les atomes d'halogènes, par exemple de 2 à 5 cycles, reliés entre eux par une simple liaison ou par un groupe divalent.

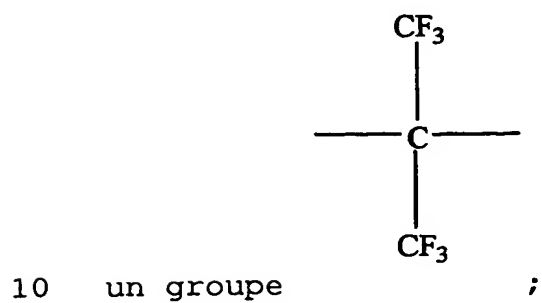
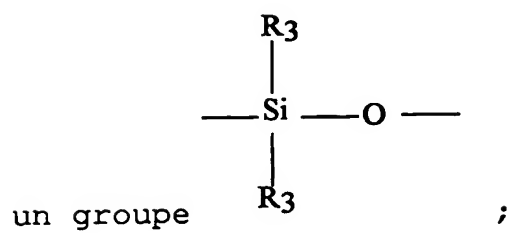
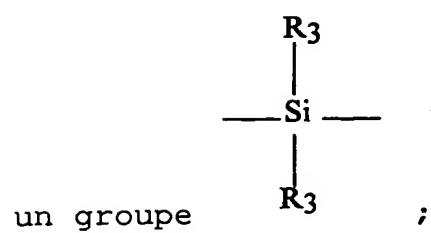
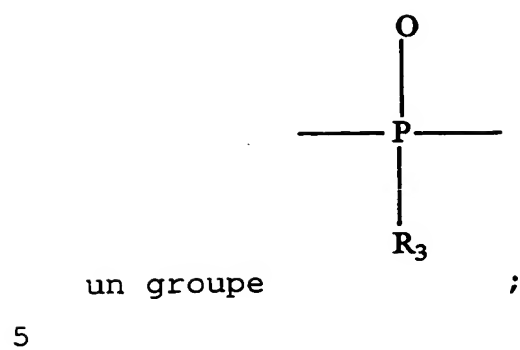
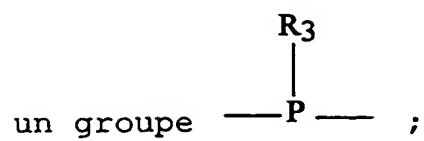
Ledit groupe divalent est choisi par exemple parmi :

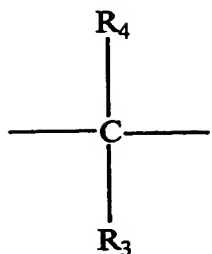
- un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle linéaire ou ramifié (par exemple un groupe alkylidène ou alkylène) de 1 à 10 C éventuellement substitué, de préférence sur le même carbone par un ou plusieurs halogènes choisis parmi F, Cl, Br et I et/ou par un ou plusieurs groupes hydroxyle(s), de préférence encore ledit groupe divalent est un groupe divalent

dérivé d'un groupe alkyle perfluoré, par exemple alkylène perfluoré.

- un hétéroatome choisi parmi O, S ;







un groupe ;

5 où R_3 et R_4 sont choisis parmi les groupes alkyle de 1 à 10 C tels que méthyle, éthyle, isopropyle, etc.

Ar_1 et Ar_2 peuvent également chacun représenter un groupe carboné polycyclique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs
 10 substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène, comprenant par exemple de 2 à 5 cycles benzéniques, choisis par exemple parmi le naphthalène, le phénanthrène, le coronène, le pérylène, etc.

15 Ar_1 et Ar_2 peuvent aussi représenter un hétérocycle ou un hétérocycle condensé à caractère aromatique par exemple thiophène, pyrazine, pyridine, furanne, quinoléine, quinoxaline, isobenzofuranne, cet hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou
 20 plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles, et alcoxy de 1 à 10 C, par exemple méthyle, éthyle, isopropyle, méthoxy, et les atomes d'halogènes (F, Cl, Br, I).

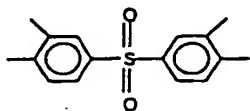
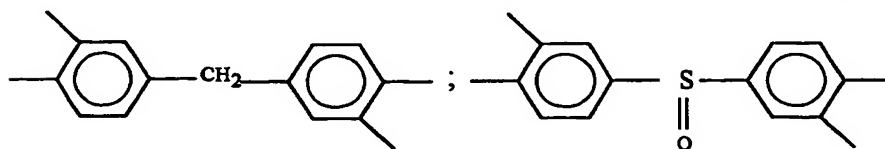
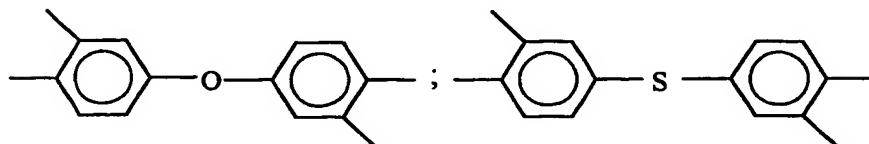
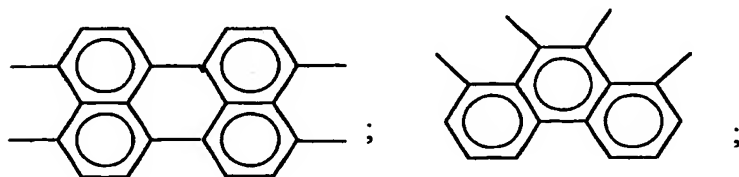
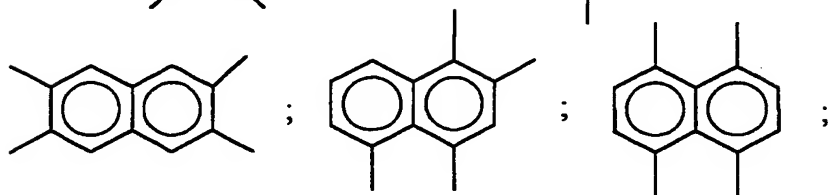
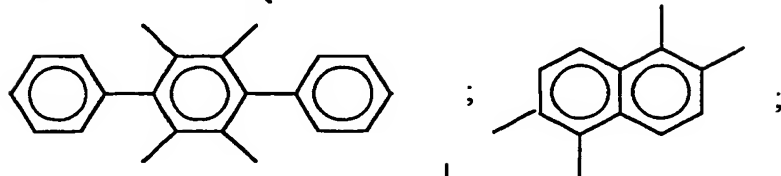
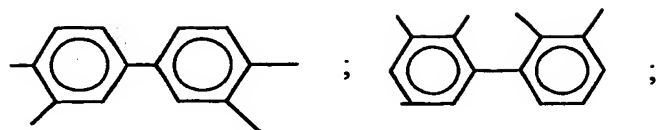
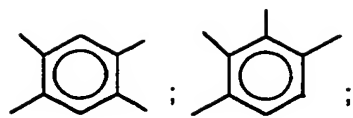
25 Selon l'invention, au moins un des cycles de Ar_2 , par exemple benzéniques ou polyphényliques ou

autres est substitué en outre par un ou plusieurs groupe(s) acide sulfonique.

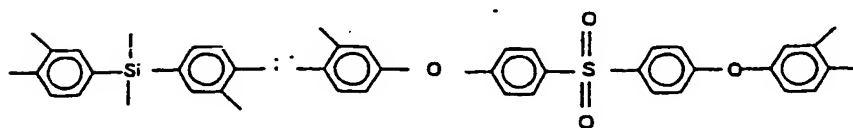
Les polyimides préférés sont ceux dans lesquels Ar₁ est un groupe diphenylméthane et Ar₂ est
5 un groupe biphényl-disulfonique ; ou Ar₁ est un groupe benzénique, et Ar₂ un groupe biphényl-disulfonique ; ou Ar₁ est un groupe diphenyléther, et Ar₂ est un groupe biphényl-disulfonique.

C₃ est par exemple un cycle benzénique ou
10 naphthalénique éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène.

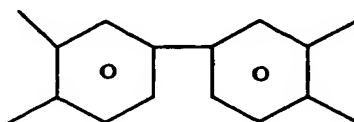
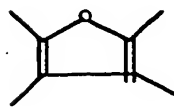
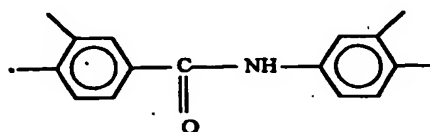
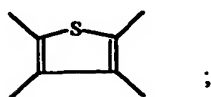
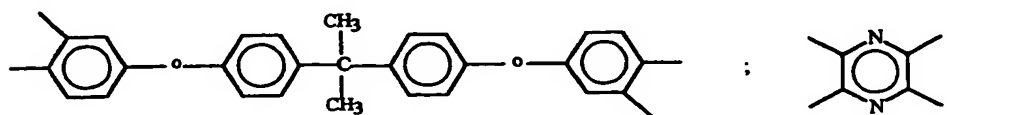
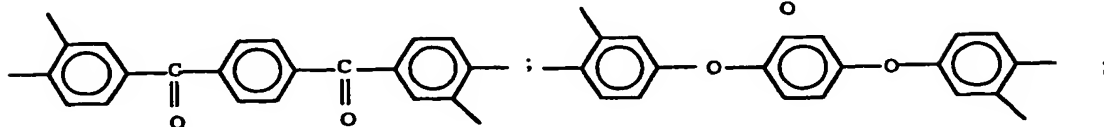
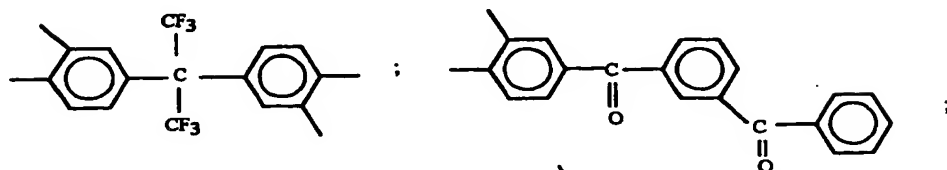
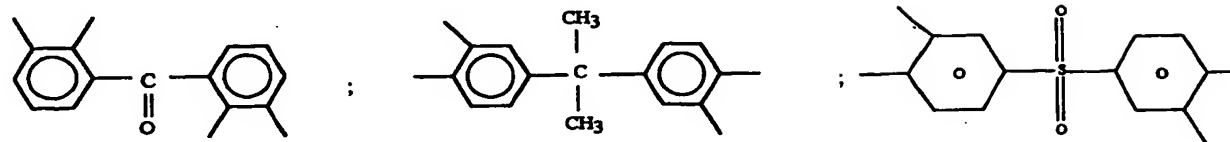
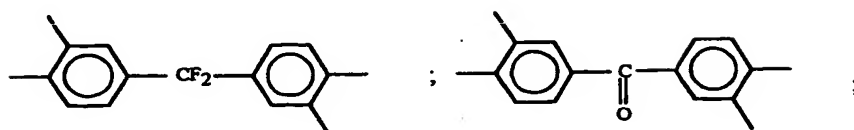
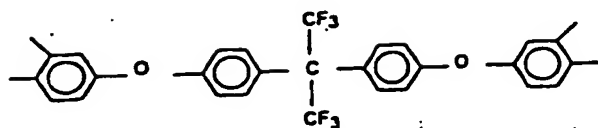
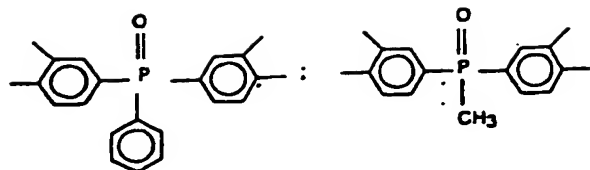
Des exemples des groupes C₁ et C₂ sont les suivants :



5



5

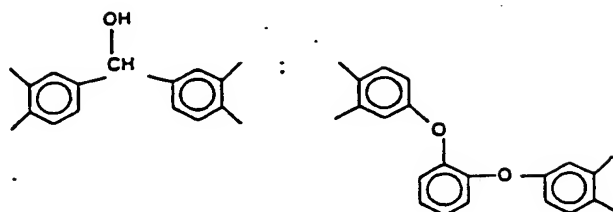


10

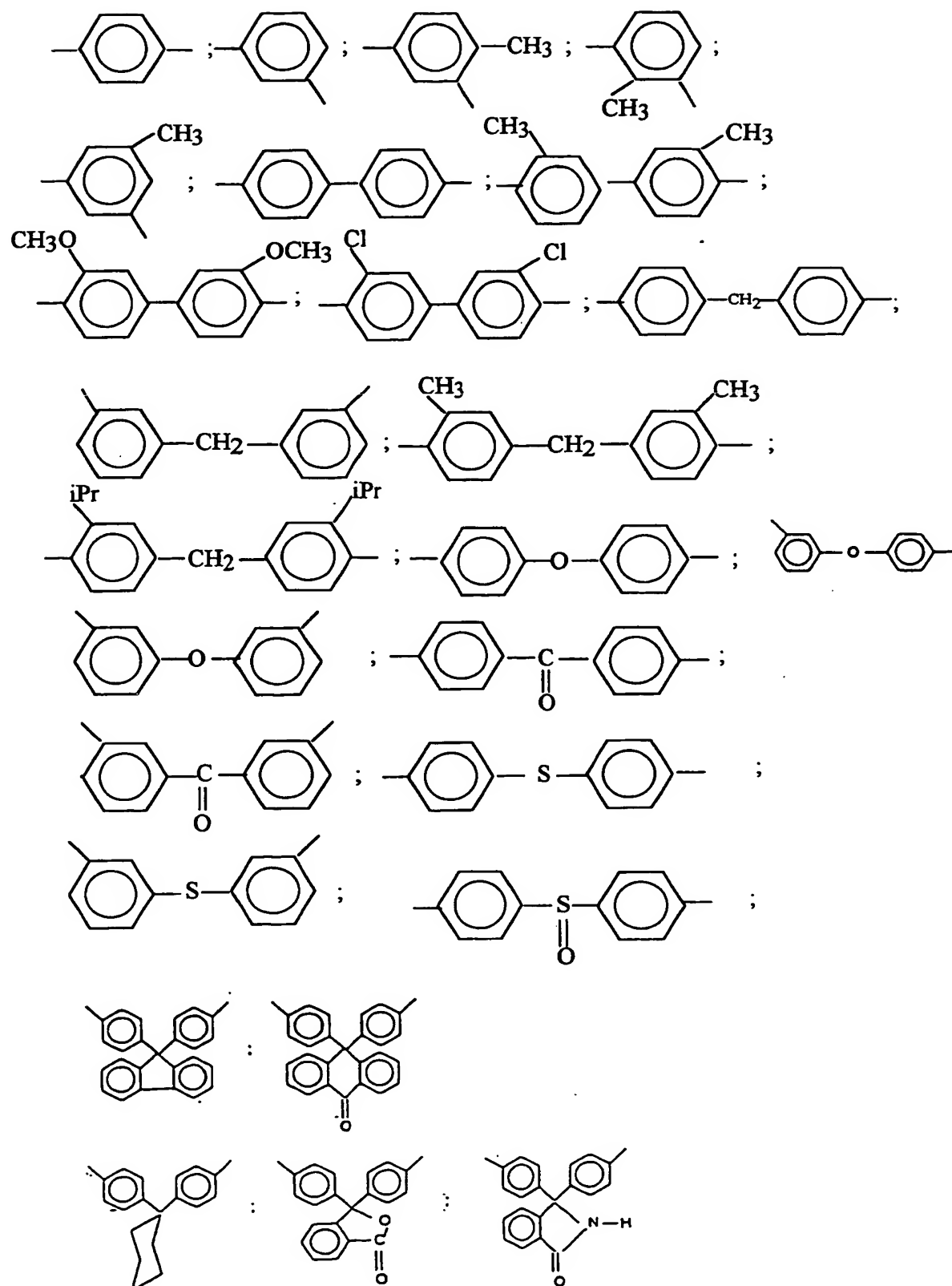
5

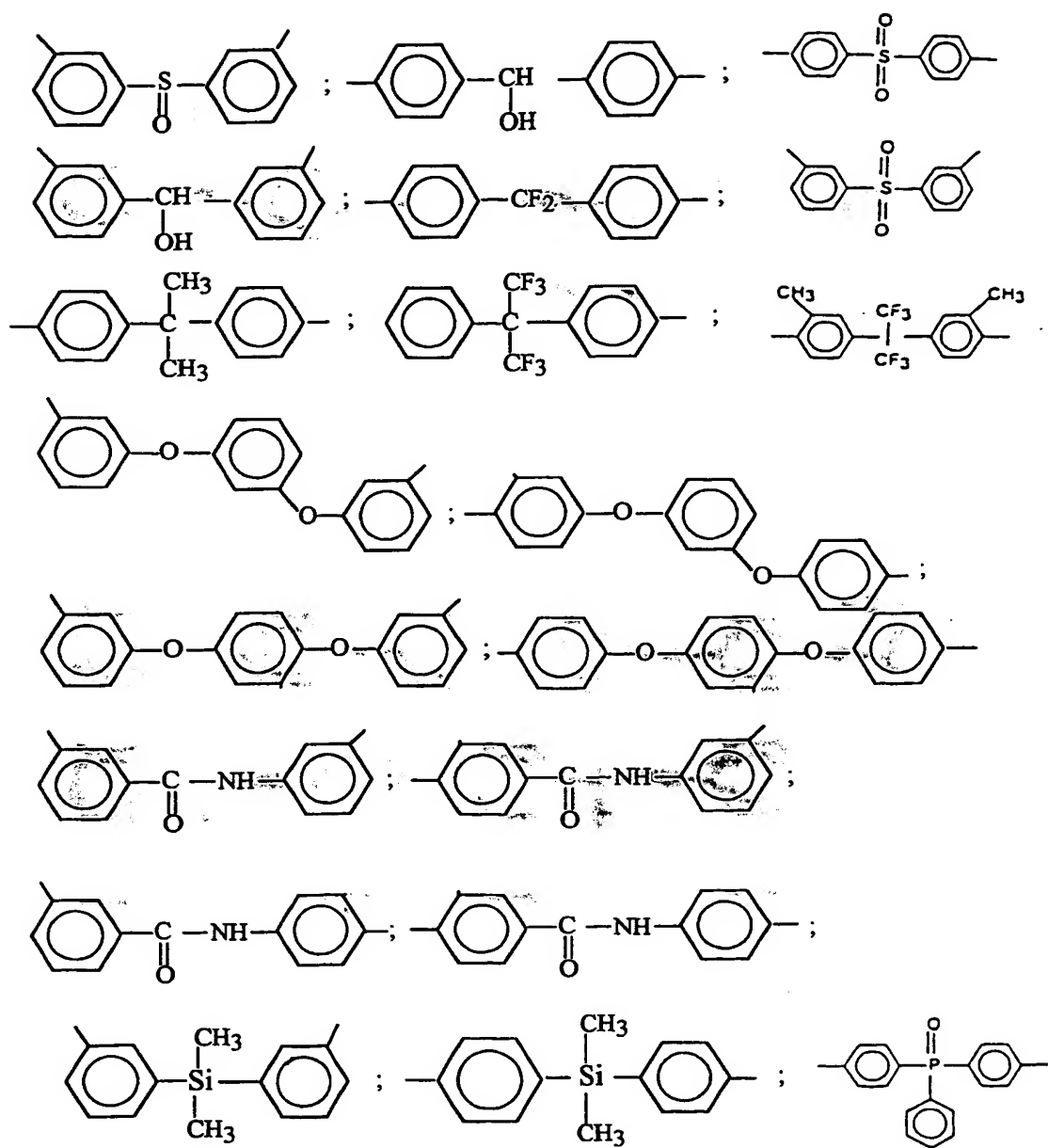


10

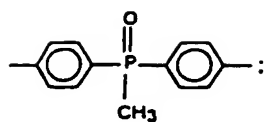


Des exemples des groupes Ar_1 sont les suivants :

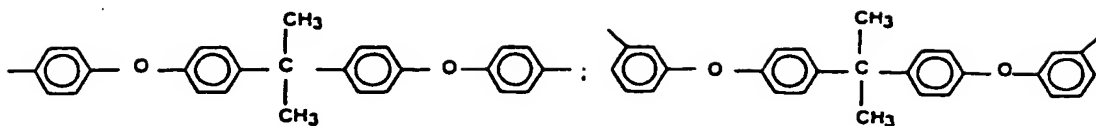




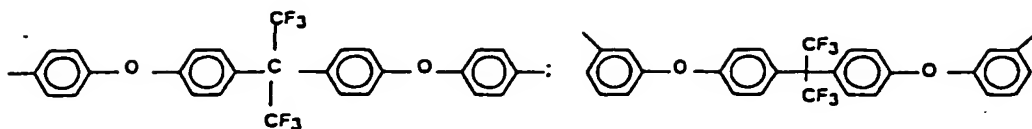
5



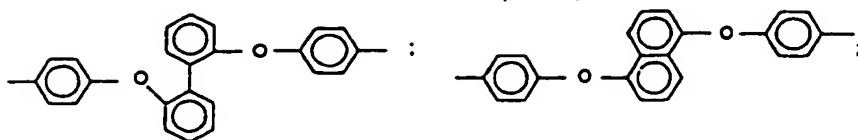
10



15

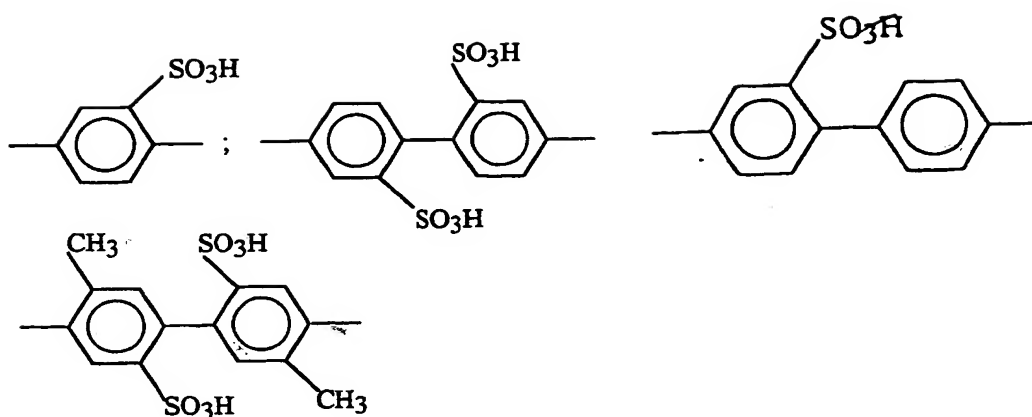


20



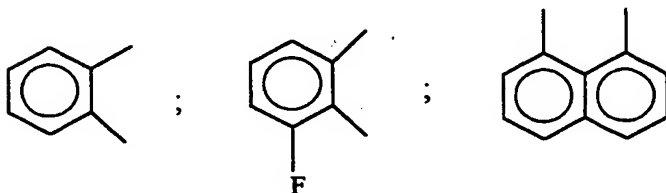
Des exemples des groupes Ar₂ sont les suivants :

25



Parmi les groupes Ar_2 , on peut également citer l'un quelconque des groupes Ar_1 cités ci-dessus portant en outre un ou plusieurs groupe(s) SO_3H sur son ou ses cycle(s) et/ou hétérocycle(s).

Des exemples des groupes C_3 sont les suivants :



10

Les polyimides sulfonés selon l'invention peuvent être obtenus par tous les procédés connus de l'homme du métier pour la préparation des polyimides en général.

15

Des exemples des procédés connus de préparation des polyimides sont notamment les suivants :

- réaction d'un dianhydride et d'une diamine ;

20

- réaction d'un diacide diester et d'une diamine.

Il est bien évident que les polyimides selon l'invention peuvent être préparés par des
5 procédés qui dérivent des procédés cités ci-dessus ou par d'autres procédés pouvant être mis en oeuvre pour la synthèse des polyimides.

Les adaptations et optimisations nécessaires des procédés connus et décrits dans la
10 littérature peuvent être aisément réalisés par l'homme du métier.

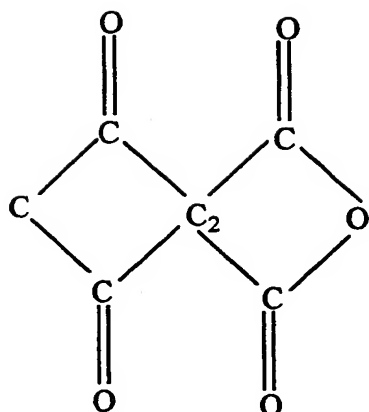
On utilisera de préférence pour préparer les polyimides selon l'invention, la condensation des dianhydrides sur les diamines par une synthèse en deux
15 étapes.

Un tel procédé est couramment mis en oeuvre sur le plan industriel et ne nécessite que de légères adaptations pour permettre la préparation des polyimides selon l'invention.

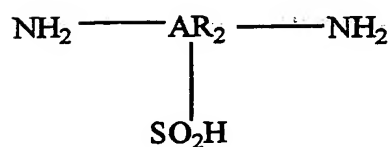
20 La synthèse d'un polyimide sulfoné selon l'invention répond généralement au schéma suivant en deux étapes, généralement réalisées dans le même réacteur.

Dans une première étape, on effectue la
25 synthèse du bloc hydrophile du polyimide sulfoné selon l'invention par polycondensation d'un dianhydride (II) avec une diamine sulfonée (III).

30



(II)



(III)

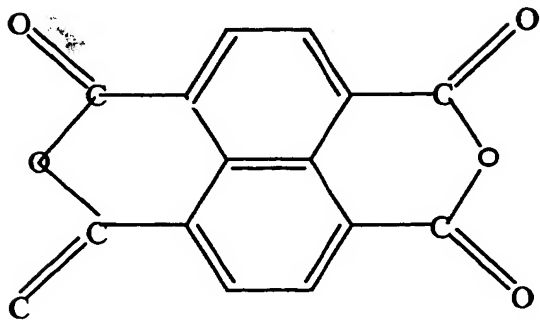
Ces produits de départ sont des produits facilement disponibles et de faible coût. De ce fait, les polymères préparés, et les membranes obtenues à partir de ces polymères présentent un coût relativement faible.

Parmi les dianhydrides de formule générale (II) où C_2 a la signification déjà donnée ci-dessus, on peut citer, à titre d'exemple : les dianhydrides des acides aromatiques tétracarboxyliques suivants :

1	l'acide benzène tétracarboxylique-1,2,3,4,	l'acide
2	benzène tétracarboxylique-1,2,4,5,	l'acide
3	biphényle-1,1' tétracarboxylique-2,3,5',6'	l'acide
4	biphényle-1,1' tétracarboxylique-3,3',4,4',	l'acide
5	biphényle-1,1' tétracarboxylique-2,2',3,3',	l'acide

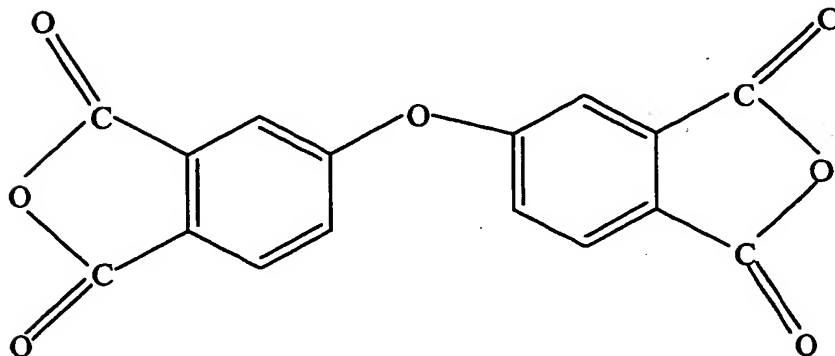
- terphényle-1,1',1" tétracarboxylique-2',3',5',6',
 1'acide naphtalène tétracarboxylique-1,2,5,6, 1'acide
 naphtalène tétracarboxylique-2,3,6,7, 1'acide
 naphtalène tétracarboxylique-1,2,4,5, 1'acide
 5 naphtalène tétracarboxylique-1,4,5,8 (DNPA), 1'acide
 pérylène tétracarboxylique-3,4,9,10, 1'acide
 phénanthrène tétracarboxylique-1,8,9,10, 1'acide
 oxybis-(benzène dicarboxylique-1,2)-4,4' (OPDA),
 1'acide thiobis-(benzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 10 1'acide sulfonylbis(benzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 1'acide méthylènebis(benzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 1'acide difluorométhylène-bis(benzène
 dicarboxylique-1,2)-4,4', 1'acide carbonylbis(benzène
 dicarboxylique-1,2)-3,3', 1'acide carbonylbis (benzène
 15 dicarboxylique-1,2)-4,4', 1'acide méthyl-1
 éthylidène-1,1-bis (benzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 1'acide trifluorométhyl-1 trifluoro-2,2,2
 éthylidène-1,1-bis (benzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 1'acide phénylène-1,3-bis(carbonylbenzène
 20 dicarboxylique-1,2)-4,4', 1'acide phénylène-1,4-bis
 (carbonylbenzène dicarboxylique-1,2)-4,4', 1'acide
 phénylène-1,3-bis (oxybenzène dicarboxylique-1,2)-4,4',
 1'acide phénylène-1,4-bis (oxybenzène
 dicarboxylique-1,2)-4,4', 1'acide méthyl-1
 25 éthyldène-1,1-bis (phénylène-1,4-oxy)-bis (benzène
 dicarbo xylique-1,2)-4,4', 1'acide pyrazine
 tétracarboxylique-2,3,5,6, 1'acide thiophène
 tétracarboxylique-2,3,4,5 et le tétracarboxy-3,3',4,4'
 benzanilide.
 30 Des dianhydrides de formule (II) préférées
 sont les suivants.

La DNTA : dianhydride 1,4,5,8-naphthalène
tétracarboxylique :



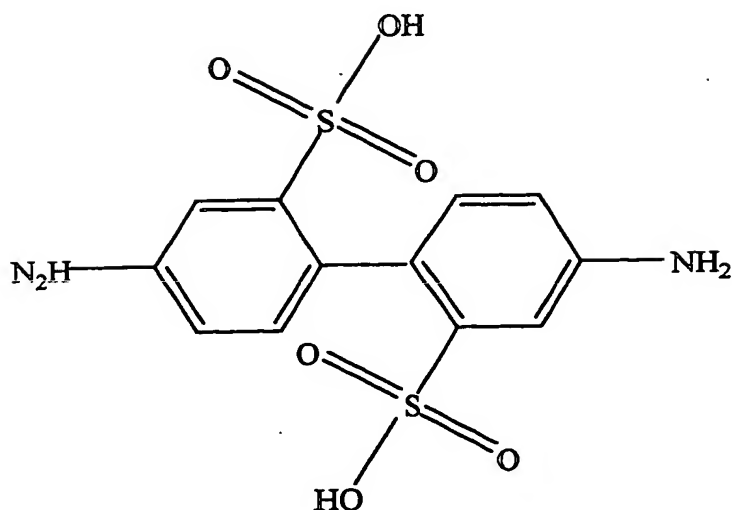
5

La ODPA : dianhydride oxy-diphtalique :



Parmi les diamines sulfonées de formule
générale (III), où Ar_2 a la signification déjà donnée
ci-dessus, on peut citer, à titre d'exemple : l'acide
1,4 diaminobenzène-3 sulfonique, l'acide 4,4'-diamino
1,1'-biphényl-di-2,2'-sulfonique ou toute diamine
hydrophobe mentionnée plus loin dont le groupe Ar_1 est
sulfoné.

Une diamine sulfonée particulièrement préférée est la BDSA.



5

La polymérisation a lieu a une température de 50°C à 200°C, de préférence à 180°C pendant une durée de 2 à 48, de préférence de 14 heures.

Plus précisément, dans cette première
10 étape, on commence par dissoudre la diamine sulfonée dans un solvant approprié.

Le solvant peut être tout solvant adéquat connu de l'homme du métier, comme convenant à la réaction de polycondensation d'un dianhydride et d'une
15 diamine.

Dans un mode de réalisation préféré, le solvant est un solvant aprotique polaire, choisi par exemple parmi le diméthylformamide, le diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidone, seuls ou en
20 mélange avec, par exemple, des solvants aromatiques,

tels que le xylène ou des solvants du type éther de glycol.

Le solvant peut aussi être un solvant de type phénolique, c'est-à-dire qu'il est choisi, par exemple, parmi le phénol, les phénols substitués par un ou plusieurs halogènes (Cl, I, Br, F), les crésols (o-, m-, et p-crésol), les crésols substitués par un halogène (Cl, I, Br, F) et les mélanges de ceux-ci.

Des solvants préférés seront constitués par le m-crésol et un mélange de para-chloro-phénol ou de méta-chloro-phénol et de phénol, par exemple, dans les proportions de 20 % de phénol et de 80 % de para ou métachlorophénol.

En outre, il est nécessaire, dans ce qui peut être considéré comme une étape préalable à la synthèse de transformer les fonctions acides sulfoniques de la diamine sulfonée, telle que la BDSA en sel de trialkylammonium, par exemple, en sel de triéthyl ammonium.

En effet, la diamine sulfonée n'est pas soluble dans le solvant de synthèse décrit-dessus et il est donc nécessaire d'ajouter au mélange réactionnel une trialkylamine, par exemple, la triéthylamine, qui va échanger le proton du groupement sulfonique de la diamine sulfonée, par une fonction trialkylammonium et empêcher ainsi la formation d'un polysel insoluble.

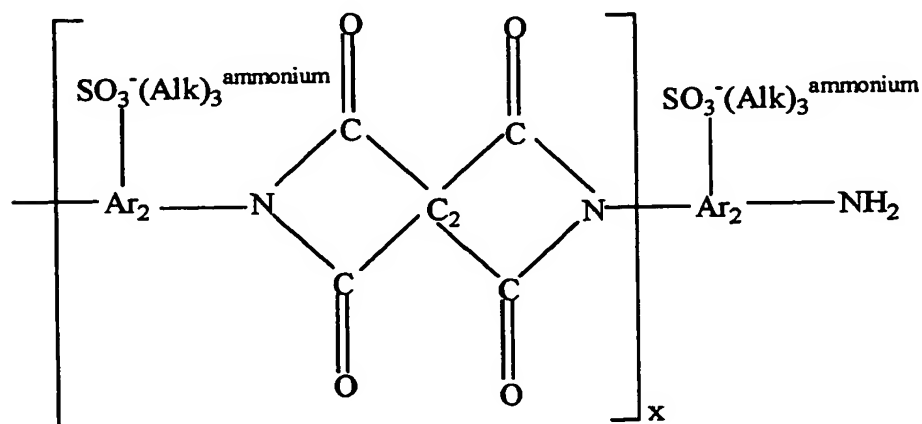
Le mélange des réactifs, y compris la trialkylamine, est effectué généralement sous agitation jusqu'à complète dissolution de la diamine sulfonée, et obtention d'une solution homogène et visqueuse. A cette solution, on ajoute alors la dianhydride (par la NTDA),

ainsi qu'un catalyseur : ce catalyseur est choisi généralement parmi l'acide benzoïque, etc..

On effectue alors un premier chauffage à une température de 50 à 150°C, par exemple, de 120°C pendant une durée de 2 à 24 heures, par exemple, de 12 heures, généralement sous agitation mécanique. Puis, on réalise la polymérisation, proprement dite, dans les conditions décrites plus haut.

Il est important que l'eau formée par la réaction soit éliminée au fur et à mesure, hors de l'enceinte réactionnelle, par exemple, par distillation.

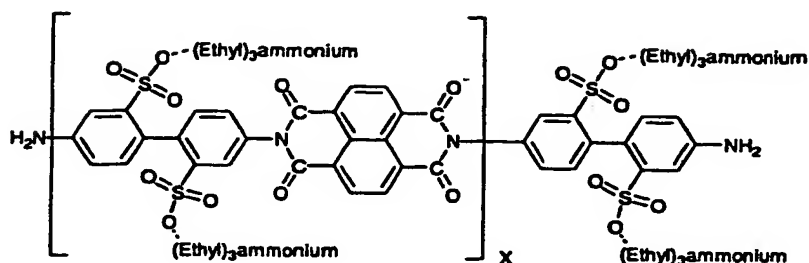
A l'issue de la réaction, le mélange réactionnel est ramené à la température ambiante. Le composé obtenu à la fin de la première étape répond à la formule suivante :



Ainsi, dans le cas de la réaction de BDSA et de NTDA, en présence de triéthylamine, on obtient à la fin de la première étape, le composé suivant :

5

10



Afin de contrôler la longueur de la séquence ou bloc ionique ou hydrophile, il faut, au cours de cette première étape, ajouter un excès de diamine sulfonée.

Le rapport molaire R_1 des quantités de monomères, lors de cette première étape, est défini par :

$$R_1 = \frac{n \text{ (dianhydride (II))}}{n \text{ (diamine sulfonée (III))}}$$

n étant un nombre de moles et R_1 étant inférieur à 1.

25

Selon l'invention, pour que la longueur x du bloc hydrophile (qui correspond à n (diamine sulfonée)), ait la valeur spécifique selon l'invention R_1 doit généralement aller de 0,33 à 0,94.

Dans une deuxième étape, on effectue la synthèse du bloc hydrophobe, c'est-à-dire que l'on

ajoute au mélange réactionnel obtenu à l'issue de la première étape, un certain nombre de moles de diamine hydrophobes (III'). Le nombre de moles de diamine hydrophobe introduit est gouverné par le rapport molaire R_2 défini par :

$$R_2 = \frac{n(\text{diamine sulfonée (III)})}{n(\text{diamine hydrophobe (III)})}$$

$n(\text{diamine sulfonée (III)})$ est le nombre de moles de diamine sulfonée (III) introduits lors de la première étape.

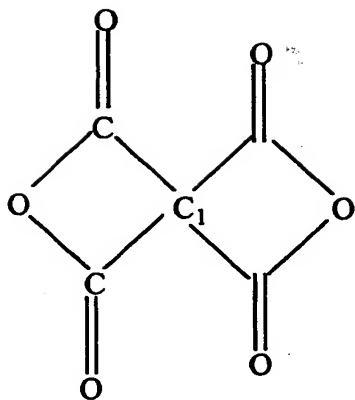
Ce rapport définit la capacité d'échanges ioniques (CEI en méq./g) finale du polymère. Afin que la valeur de y soit dans la plage spécifique selon l'invention, le rapport R_2 doit généralement être de 0,25 à 4, de préférence de 0,42 à 1.

Pour compléter la stoechiométrie molaire nécessaire à une réaction totale avec la diamine hydrophobe (III') et avec l'oligomère sulfoné (IV) terminé par des fonctions amines, il y a lieu d'ajouter un nombre de moles n_{stoechio} de dianhydride (II') selon la solution :

$$n_{\text{stoechio}}(\text{dianhydride (II')}) = n(\text{diamine sulfonée (III)}) + n(\text{diamine hydrophobe (III')}) - n(\text{dianhydride (II)})$$

Les dianhydrides de formule générale (II') :

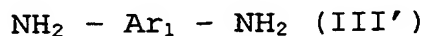
30



5 où C_1 a la signification déjà donnée ci-dessus, peuvent être choisis parmi les mêmes composés cités plus haut, pour les dianhydrides de formule (II).

De préférence, l'anhydride de formule (II')
(ajouté lors de la deuxième étape) est la même que
10 l'anhydride de formule (II).

Parmi les diamines hydrophobes de formule :

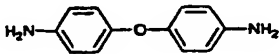
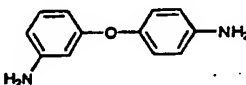
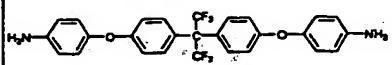
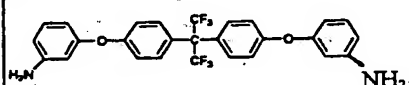
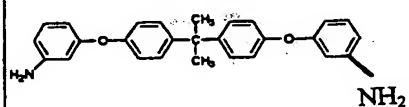
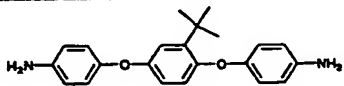
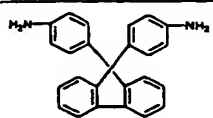


15 où Ar_1 a la signification donnée ci-dessus, on peut citer, par exemple : la benzènediamine-1,3, la benzènediamine-1,4, la méthyl-6 benzènediamine-1,3, la méthyl-2 benzènediamine-1,3, la méthyl-5 benzènediamine-1,3, le diamino-4,4' biphényle-1,1', le
20 diamino-4,4' diméthyl-3,3' biphényle-1,1', le diamino-4,4' diméthoxy-3,3' biphényle-1,1', le diamino-4,4' dichloro-3,3' biphényle-1,1', la

méthylènebis (benzèneamine)-4,4', la méthylènebis
 (benzèneamine)-3,3', la méthylènebis (méthyl-3
 benzèneamine)-4,4', la méthylènebis (isopropyl-3
 benzèneamine)-4,4', l'oxybis (benzèneamine)-4,4',
 5 l'oxybis (benzèneamine)-3,3', la carbonylbis
 (benzèneamine)-4,4', la carbonylis (benzèneamine)-3,3',
 la thiobis (benzèneamine)-4,4', la thiobis
 (benzèneamine)-3,3', la sulfonybis (benzèneamine)-4,4',
 la sulfonylbis (benzèneamine)-3,3',
 10 l'hydroxyméthylènebis (benzèneamine)-4,4',
 l'hydroxyméthylènebis (benzène-amine)-3,3', la
 difluorométhylènebis (benzèneamine)-4,4', la méthyl-1
 éthylidène bis (benzèneamine)-4,4', la
 trifluorométhyl-1 trifluoro-2,2,2 éthylidène bis
 15 (benzèneamine)-4,4', la phénylène-1,3-dioxy bis
 (benzèneamine)-3,3', la phénylène-1,3-dioxy bis
 (benzèneamine)-4,4', la phénylène-1,4-dioxy bis
 (benzèneamine)3,3', la phénylène-1,4-dioxy
 bis(benzèneamine)-4,4', le diamino-3,3' benzanilide, le
 20 diamino-3,4' benzanilide, le diamino-3',4 benzanilide,
 le diamino-4,4' benzanilide, le bis (amino-3 phényle)
 diméthylsilane le bis (amino-4-phényle) diméthylsilane
 et le 9 fluor 9 ylidène bisphénylamine. Il est à noter
 25 de plusieurs des amines citées ci-dessus.

Des exemples préférés des diamines
 hydrophobes préférées sont présentées dans le tableau I
 suivant avec les nomenclatures utilisées et les
 caractéristiques communiquées par les diamines au
 30 polymère final :

Tableau I

Structure de la diamine hydrophobe	Nomenclature utilisée	Caractéristiques
	4,4' ODA	Enchaînement linéaire (para) avec le dianhydride Un seul pont éther pour la flexibilité
	3,4' ODA	Enchaînement méta: augmentation de la flexibilité Un seul pont éther
Mélange 50% de 4,4'ODA et de 50% de 3,4'ODA	50% 3,4'ODA	
	4,4' CF ₃	Enchaînement linéaire (para) avec le dianhydride Plusieurs ponts: diamine flexible
	3,3' CF ₃	Enchaînement méta et plusieurs ponts: importante flexibilité
	3,3' CH ₃	Enchaînement méta et plusieurs ponts: importante flexibilité
	4,4' tButyl	Enchaînement linéaire Groupe tertio-butyl créant un encombrement
	Cardo	Diamine volumineuse favorisant l'éloignement des chaînes

Le dianhydride rajouté réagit préférentiellement avec la diamine hydrophobe pour former des blocs ou séquences hydrophobes d'une longueur définie selon l'invention, les séquences ou
5 blocs hydrophobes réagissent ensuite avec les séquences ioniques réalisées lors de la première étape pour donner le polymère final.

Le catalyseur et le solvant utilisés sont généralement les mêmes que lors de la première étape,
10 l'imidation thermique est généralement réalisée à une température de 50 à 200°C, par exemple de 180°C ou 200°C pendant une durée de 2 à 48 heures, par exemple de 20 ou 24 heures.

Plus précisément, on commence par mélanger
15 les réactifs, puis la température de la solution obtenue est portée à de 15 à 300°C, par exemple à 180°C pendant 5 à 180 min., par exemple pendant 90 minutes. On rajoute alors du solvant et on effectue l'imidation thermique, comme décrit plus haut.

20 En fin de réaction, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante. La solution peut alors être stockée telle quelle ou versée à une température de 80 à 180°C, par exemple, de 160°C, dans un récipient contenant un mauvais solvant du polymère,
25 tel que le méthanol ou l'acétone, pour précipiter le polymère.

Le polymère est ensuite filtré, lavé plusieurs fois, par exemple au méthanol bouillant, afin d'éliminer les traces de solvants résiduels. Il est
30 enfin séché à une température par exemple de 120°C, de préférence sous vide.

La régénération des fonctions sulfoniques sous forme SO_3H se fait en immergeant le polymère pendant une durée de 1 à 24 heures, par exemple pendant 12 heures à température ambiante dans une solution
5 acide, de préférence d'acide chlorhydrique 0,1 N.

Le polymère final a la structure suivante définie par les formules (I_x) , (I_y) et (I) données plus haut.

Pour différencier les polymères étudiés, on
10 peut adopter la nomenclature suivante :

Nomenclature diamine hydrophobe/séquence hydrophile/rapport R_2

soit par exemple :

15

$$\text{pour } R_1 = \frac{n(\text{dianhydride})}{n(\text{diamine sulfonée})} = \frac{4}{5} \text{ et } R_2 = \frac{n(\text{diamine sulfonée})}{n(\text{diamine hydrophobe})} = \frac{30}{70}$$

La nomenclature sera 4,4' ODA 5 30/70, dans le cas où la diamine hydrophobe est la ODA et où la
20 longueur de la séquence hydrophile est de 5 unités de répétition ($x = 5$: ce qui est conforme à l'invention).

Si ce même polymère comprenait une diamine hydrophobe comprenant 50 % de 3,4' ODA et 50 % de 4,4' ODA, on aurait alors la nomenclature suivante 50 % 3,4' ODA 5 30/70.
25

La présente invention a également pour objet un film ou une membrane, comprenant le polyimide sulfoné décrit ci-dessus.

Les films ou membranes peuvent être
30 préparés de manière classique, par exemple, par coulée,

c'est-à-dire que le polymère selon l'invention est mis en solution dans un solvant adéquat, tel que du crésol ou du phénol, puis coulé sur une surface plane, telle qu'une plaque de verre, puis séché pour former un film
5 d'une épaisseur, par exemple de 5 à 200 μm .

Les films peuvent être utilisés pour préparer des membranes isolant, en particulier, les compartiment anodiques et cathodiques d'une pile à combustible pouvant fonctionner, par exemple, avec les
10 systèmes suivants :

- hydrogène, alcools, tels que méthanol, à l'anode ;

- oxygène, air, à la cathode.

La présente invention a également pour
15 objet un dispositif de pile à combustible comprenant une ou plusieurs membranes comprenant le polyimide sulfoné selon l'invention.

Du fait de ses excellentes propriétés mécaniques, la membrane peut subir sans détériorations
20 les contraintes (serrage, etc.) liées au montage dans un tel dispositif.

La pile à combustible peut par exemple correspondre au schéma déjà donné sur la figure 1.

L'invention va maintenant être décrite en
25 référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Dans les exemples suivants, on prépare, puis on étudie, dans les mêmes conditions (eau, 80°C) la dégradation par hydrolyse des polyimides sulfonés
30 50 % 3,4' ODA 30/70 possédant des longueurs de blocs

hydrophile et hydrophobe plus ou moins longs ; certains étant conformes à l'invention, d'autres non.

Exemple 1

5

Dans cet exemple, on décrit la synthèse des polyimides sulfonés qui sont utilisés pour étudier la dégradation par hydrolyse.

10

1. 1 - Purification des monomères

15

Pour l'obtention d'un polymère à masse moléculaire élevée, la pureté des monomères et le respect des conditions stoechiométriques sont deux paramètres prépondérants.

a - La diamine sulfonée : acide
2,2'-diamino-4,4'-biphényle disulfonique (BDSA)

20

La BDSA est un produit commercial vendu sous la forme d'une poudre initialement violette et dont le degré de pureté est de 70 - 80 %.

25

Dans un ballon de 1 000 ml, 100 g de BDSA sont introduits dans 500 ml d'eau. Le ballon est alors chauffé pendant 4 heures au reflux. Après refroidissement, le solide mauve en suspension est filtré, rincé trois fois à l'eau, puis trois fois au méthanol et séché sous vide à 80°C pendant 12 heures. On obtient un solide blanc légèrement mauve. Le rendement obtenu est proche de 80 %. L'analyse

30

thermogravimétrique révèle la présence de 0,6 % d'eau résiduelle.

b - Le dianhydride : dianhydride de l'acide
5 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique (DNTA)

La pureté du dianhydride naphthalénique DNTA est suffisante pour la synthèse du polymère. Ce produit doit toutefois être séché quelques heures à
10 l'étuve à 140°C.

c - La diamine hydrophobe : ODA

L'ODA utilisé est un produit commercial
15 sous forme de poudre dont le degré de pureté initial est de 98 %.

Dans un sublimateur, 200 g d'ODA sont introduits. Le ballon est chauffé à 200°C - 250°C sous vide. L'ODA sublime et se condense sur une paroi
20 froide. On casse le vide et on récupère l'ODA purifié et cristallisé sur la paroi froide.

1. 2 - Synthèse du polyimide naphthalénique
3,4' ODA 5 30/70 (longueur du bloc hydrophobe :
25 5 unités de répétition)

Première étape

	BDSA	NTDA *	Acide ** benzoïque	Triéthylamine
Formule brute	$C_{12}S_2O_6N_2H_{12}$	$C_{14}O_6H_4$	$C_7O_2H_6$	C_6NH_{15}
Masse molaire	344,36	268,18	122,12	101,19
Masse (g)	3	1 869	1,19	2,11

Lors d'une première étape, dans un ballon
 5 tricol de 250 ml, muni d'une agitation mécanique et
 balayé par un léger courant d'argon (1 bulle/seconde),
 on introduit 3 g de BDSA (soit $8,712 \cdot 10^{-3}$ mol de BDSA
 contenant 0,6 % d'eau) et 18 g de mélange
 phénol/3-chlorophénol sous agitation lente. Le phénol
 10 est préalablement chauffé dans une étuve, car il n'est
 pas liquide à température ambiante. Un léger excès de
 triéthylamine (20 % par rapport aux fonctions
 sulfoniques) soit 2,11 g est alors introduit. Le
 mélange phénol/3-chlorophénol et la triéthylamine
 15 permettent la mise en solution de la BDSA. La
 triéthylamine va notamment échanger le proton H^+ du
 groupement sulfonique de la BDSA par la fonction
 triéthylamonium $(C_2H_5)_3N^+-H$, empêchant ainsi la
 formation d'un polysel insoluble. La solution devient
 20 alors homogène et visqueuse. 1 869 g de NTDA (soit
 $6,969 \cdot 10^{-3}$ ml) sont alors ajoutés, ainsi que 1,19 g
 d'acide benzoïque (catalyseur). Après un palier de
 2 heures à $120^\circ C$ sous agitation mécanique, la
 température est portée à $180^\circ C$ pendant 21 heures. L'eau
 25 générée par la réaction est éliminée au fur et à mesure
 par distillation hors du ballon. Au cours de la

réaction, une augmentation de la viscosité est observée. L'agitation est alors coupée et on laisse le mélange réactionnel revenir à température ambiante.

5

Deuxième étape

	ODA	NTDA	Acide benzoïque
Formule brute	$C_{12}ON_2H_{12}$	$C_{14}O_6H_4$	$C_7O_2H_6$
Masse molaire	200,24	268,18	122,12
Masse (g)	4,07	5,919	3,77

Dans une seconde étape, 4,07 g de 3,4' ODA (soit $20\,328,10^{-3}$ mol), 5 919 g de NTDA (soit $22\,071,10^{-3}$ mol) et 3,77 g d'acide benzoïque sont ajoutés dans 41 g de chlorophénol pour obtenir une solution de 20 % en masse. La température est portée à 180°C pendant 90 minutes. Au bout d'une heure, le milieu est très visqueux et 50 g de chlorophénol sont ajoutés (solution finale aux alentours de 12 % en masse). La température est alors portée à 200°C pendant 24 heures.

En fin de réaction, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante et la solution obtenue est tellement visqueuse qu'elle fige et ne coule plus. La solution peut alors être stockée telle quelle dans un flacon ou versée à 160°C dans un récipient contenant du méthanol (mauvais solvant) pour précipiter le polymère. Le polymère est ensuite filtré, lavé plusieurs fois au méthanol bouillant, afin d'éliminer les traces de solvants résiduels. Il est enfin séché à 120°C sous vide pendant une nuit.

La régénération des fonctions sulfoniques sous forme SO_3H se fait en immergeant le polymère 12 heures à température ambiante dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N.

5

1. 3 - Synthèse du polyimide naphtalénique 3,4' ODA 1 30/70 (statistique ; longueur du bloc hydrophile : 1 unité de répétition)

10

On répète la synthèse décrite en 1.2, sauf que les proportions de réactifs sont adaptés en conséquence.

1. 4 - Synthèse du polyimide naphtalénique 3,4' ODA 3 30/70 (longueur du bloc hydrophile : 3 unités de répétition)

15

On répète la synthèse décrite en 1.2, sauf que les proportions des réactifs sont adaptés en conséquence.

20

1. 5 - Synthèse du polyimide naphtalénique 3,4' ODA 9 30/70 (longueur du bloc hydrophile : 9 unités répétition)

25

On répète la synthèse décrite en 1.2, sauf que les proportions des réactifs sont adaptés en conséquence.

On prépare des membranes à partir de chacun des polymères synthétisés ci-dessus ; de manière connue.

30

Comme la dégradation semble débiter, dès les premières heures d'immersion dans l'eau à 80°C, on suit l'évolution de la conductivité, du gonflement et de la perte de masse au cours de cette période.

5 Chaque fois, plusieurs échantillons de chaque membrane sont étudiés. On étudie également la tenue mécanique en fonction du temps pour les différents membranes.

10 La figure 2 donne l'évolution de la conductivité avec le temps d'immersion dans de l'eau à 80°C pour les divers polymères étudiés ayant des longueurs de bloc hydrophile différentes.

15 Le tableau II montre l'évolution du complément (G(%)) et de la perte de masse (M(%)) lors du vieillissement des membranes (B 35) avec une séquence hydrophile à 1 unité de répétition (B 30) (3/2) avec une séquence hydrophile à 3 unités de répétition et (B 29) (9/8) avec une séquence hydrophile à 9 unités de répétition.

20

Tableau II

5 Evolution du gonflement (G (%)) et de la
perte de masse (M (%)), lors du vieillissement de
membranes 50 % 3,4' ODA 30/70, ayant différentes
longueurs de blocs

	G (%) initial	t=23 heures	t=56 heures	t=79 heures
Statistique	35 36,9	G=43 %, M=3 % G=42,3 %, M=2,4 %		
3/2	39,2 36		G=47,9 %, M=2,7% G=45,2 %, M=2,7 %	G=40,3%, M=7% G=37,2%, M=5,3%
9/8	66,2 64,2		G=109,6%, M=0,9% G=110%, M=2,2%	G=97,2%, M=3% G=97%, M=3,3%

10 Pour tous les échantillons étudiés, on
observe une augmentation de la conductivité et du
gonflement en eau, lors des premières heures du
vieillissement. Lorsque la perte de masse augmente, la
conductivité et le gonflement commencent à diminuer.
Ces observations vont dans le sens d'une dégradation
15 par hydrolyse (formation de diacide (augmentation du
gonflement et de la conductivité)), suivie d'une
élimination.

En terme de tenue mécanique en fonction du
temps, les membranes statiques sont très fragiles et
20 montrent des fissurations multiples, après seulement
23 heures, les membranes 3/2, après 100 heures, les
membranes 5/4 (conformes à l'invention), après 1 000

heures et les membranes 9/8 (conformes à l'invention), au bout d'un temps supérieur à 2 500 heures.

Il a été ainsi démontré que des polyimides sulfonés formés de longs blocs (avec $x \geq 4$, selon l'invention) ont une meilleure stabilité mécanique dans le temps, en terme de non fissuration.

Exemple 3

10 Dans cet exemple, on s'intéresse, plus particulièrement, à l'évolution, au cours du vieillissement, des propriétés du polymère présentant des blocs hydrophiles à 9 unités de répétition (conforme à l'invention).

15

3. 1 - Evolution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement

Les propriétés mécaniques, à savoir :
20 dureté H (en GPa), en fonction de la profondeur d'indentation (nm) ; module d'élasticité E (en GPa), en fonction de la profondeur d'indentation (nm) ; et la profondeur indentée (nm), en fonction de la force de pénétration appliquée (mN) ont été mesurées
25 initialement et après 2 400 heures de vieillissement, dans l'eau à 80°C.

Les mesures sont très irrégulières par ce que cette membrane a une structure particulièrement poreuse. Toutefois, il ne semble pas qu'il y ait eu une
30 réelle modification des propriétés mécaniques,

confirmant l'excellente résistance à l'hydrolyse de cette membrane, conforme à l'invention.

3. 2 - Evolution de la conductivité

5

La conductivité est parfaitement stabilisée après 100 heures de vieillissement jusqu'à environ 500 heures. Après, la conductivité chute à nouveau régulièrement. On notera l'apparition d'un demi-cercle sur les diagrammes d'impédance au court du vieillissement (figures 4A et 4B).

le diagramme d'impédance de la membrane avant dégradation est représenté sur la figure 3.

On constate, sur les figures 4A et 4B, que les demi-cercles obtenus pour les diagrammes d'impédance (NYQUIST), en fonction du temps de vieillissement, sont légèrement décentrés. Leur rayon augmente en fonction de la durée de vieillissement.

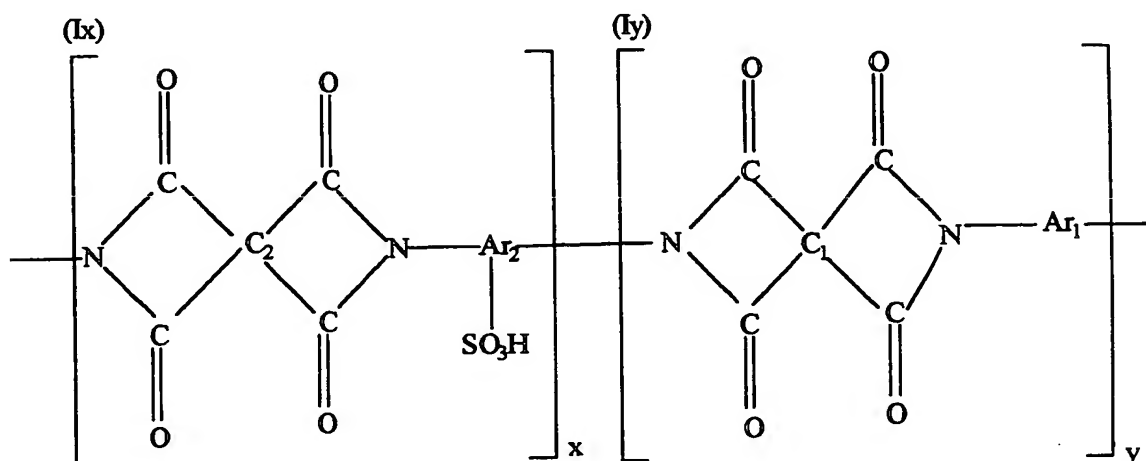
20

3. 3 - Perte de masse

La perte de masse est d'environ 12 % (fig. 5), après 2 000 heures d'immersion dans l'eau à 80°C, pour le polymère à longues séquences (9 hydrophiles). On rappelle que, dans les mêmes conditions, la perte de masse d'un polyimide à séquence hydrophile 5 est d'environ 30 %.

REVENDICATIONS

1. Polyimide sulfoné séquencé formé par les blocs ou séquences représentés par les formules (I_x) et
 5 (I_y) suivantes :



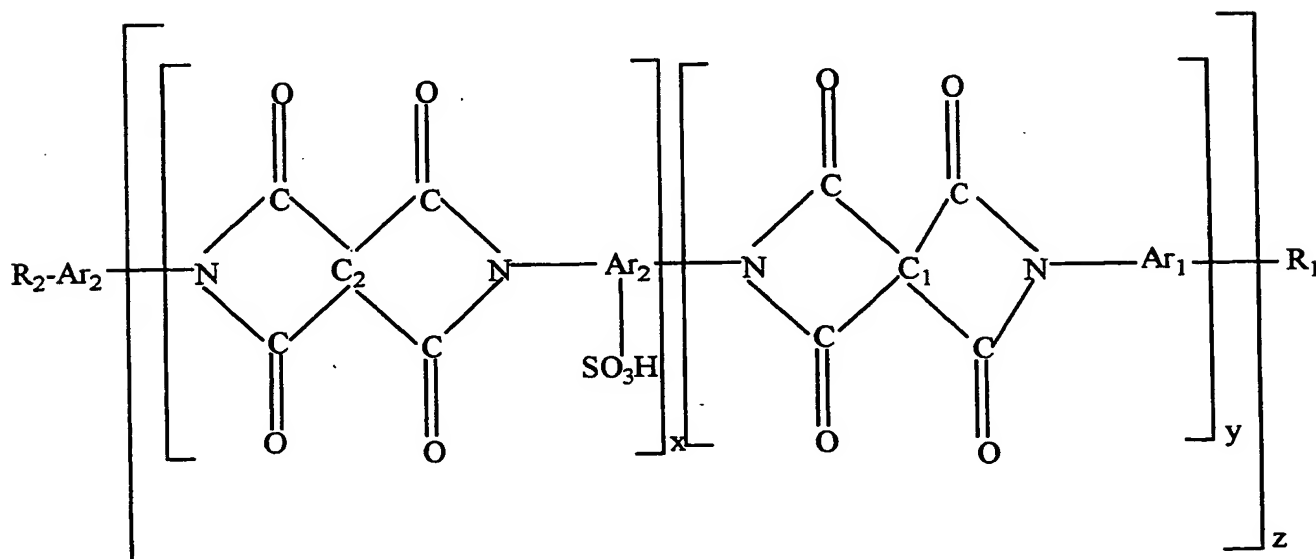
dans lesquelles :

- x est un nombre réel supérieur ou égal à 4 ; et
- y est un nombre réel supérieur ou égal à 5 ;
- 10 - et les groupes C₁ et C₂ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe tétravalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique,
- 15 éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ; C₁ et C₂ formant chacun, avec les groupes imides voisins, des cycles à 5 ou 6 atomes,
- les groupes Ar₁ et Ar₂ peuvent être identiques ou
- 20 différents et représentent chacun un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné,

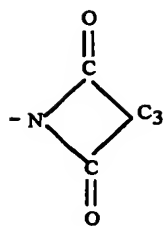
éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ; au moins un desdits cycles aromatiques carbonés et/ou hétérocycle de Ar_2 étant, en outre, substitué par au moins un groupe acide sulfonique.

2. Polyimide sulfoné selon la revendication 1, dans lequel la valeur de x est de 4 à 15, et la valeur de y est de 5 à 40.

3. Polyimide sulfoné selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, répondant à la formule générale suivante (I) :



dans laquelle C_1 , C_2 , Ar_1 et Ar_2 , x et y ont la signification déjà donnée ci-dessus et où chacun des groupes R_1 et R_2 représente NH_2 , ou un groupe de formule :



où C_3 est un groupe divalent comprenant au moins un
 5 cycle aromatique carboné, éventuellement substitué,
 ayant de 6 à 10 atomes de carbone et/ou un hétérocycle
 à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant
 de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs
 hétéroatomes choisis parmi S, N et O, C_3 formant avec
 10 le groupe imide voisin un cycle à 5 ou 6 atomes.

4. Polyimide sulfoné selon la revendication
 3, dans lequel dans la formule (I), z représente un
 nombre de 1 à 10.

5. Polyimide sulfoné selon l'une quelconque
 15 des revendications 1 à 4 dont le poids moléculaire
 équivalent défini par le poids de polymère en gramme
 par équivalent acide sulfonique est de 400 à 2 500.

6. Polyimide sulfoné selon l'une quelconque
 des revendications 1 à 5 dont le poids moléculaire est
 20 de 10 000 à 100 000.

7. Polyimide sulfoné selon la revendication
 1 ou la revendication 3, dans lequel dans les formules
 (I_x), (I_y) et (I), C_1 et C_2 peuvent être identiques ou
 différents et représentent chacun, un cycle benzénique
 25 éventuellement substitué, par un ou deux substituant(s)
 choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10
 C et les atomes d'halogène ; ou plusieurs cycles
 benzéniques éventuellement substitués par un ou
 plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes

alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène, reliés entre eux par une simple liaison ou par un groupe divalent.

5 - C₁ et C₂ peuvent également chacun représenter un groupe carboné polycyclique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène,

10 - C₁ et C₂ peuvent aussi représenter un hétérocycle ou un hétérocycle condensé, à caractère aromatique, cet hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C, et les atomes d'halogènes.

15 - Ar₁ et Ar₂ peuvent être identiques ou différents et représentent chacun par exemple un cycle benzénique divalent à attachement ~~meta~~, ou para ; éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles et
20 alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène ; ou plusieurs cycles benzéniques éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène , reliés entre eux par une simple liaison ou
25 par un groupe divalent.

 - Ar₁ et Ar₂ peuvent également chacun représenter un groupe carboné polycyclique condensé éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et
30 alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène,

 - Ar₁ et Ar₂ peuvent aussi représenter un hétérocycle ou un hétérocycle condensé, à caractère aromatique, cet hétérocycle étant éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s)

parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C, et les atomes d'halogènes.

8. Polyimide sulfoné selon la revendication 3, dans lequel dans la formule (I) C_3 est un cycle benzénique ou naphthalénique éventuellement substitué par un ou plusieurs substituant(s) choisi(s) parmi les groupes alkyles et alcoxy de 1 à 10 C et les atomes d'halogène.

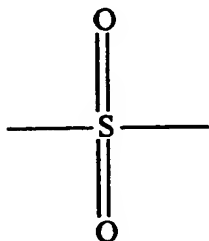
9. Polyimide sulfoné selon la revendication 7, dans lequel ledit groupe divalent est choisi parmi :

- un groupe divalent dérivé d'un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 10 C éventuellement substitué, par un ou plusieurs halogènes choisis parmi F, Cl, Br et I et/ou par un ou plusieurs groupes hydroxyle(s) :

- un hétéroatome choisi parmi O, S ;

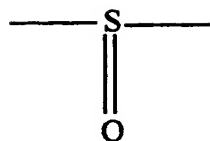


20

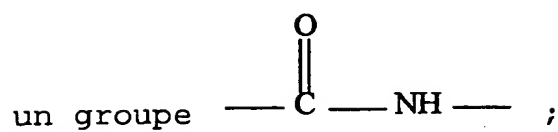


un groupe ;

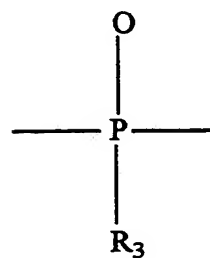
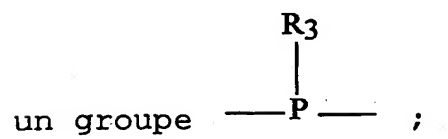
25



un groupe ;

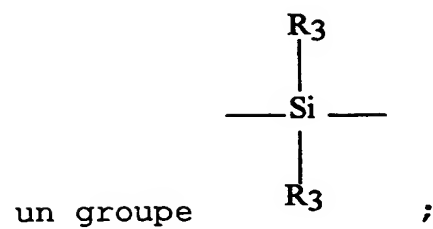


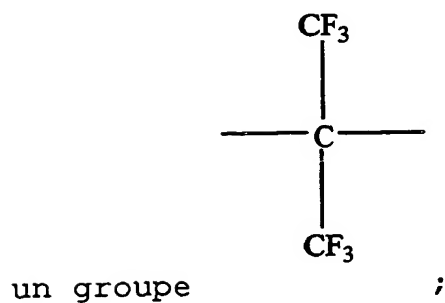
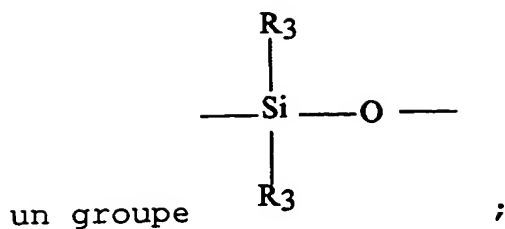
5



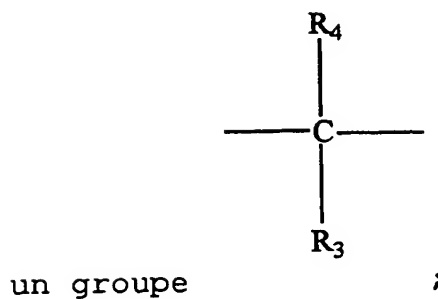
un groupe ;

10





5



où R₃ et R₄ sont choisis parmi les groupes alkyle de 1 à 10 C tels que méthyle, éthyle, isopropyle, etc.

10 10. Polyimide sulfoné selon la
revendication 7, dans lequel C₁ est un cycle benzénique
et C₂ est un ensemble de deux cycles benzéniques reliés
entre eux par un pont oxygène.

15 11. Polyimide sulfoné selon la
revendication 7, dans lequel C₁ est constitué par des
cycles benzéniques reliés par un ou des groupe(s)
perfluoroalkylène(s) et C₂ est constitué par des cycles

benzéniques reliés par un ou des groupe(s) perfluoroalkyle(s) divalents ou perfluoroalkylène(s).

12. Polyimide sulfoné selon la revendication 7, dans lequel C_1 est un cycle benzénique et C_2 est un cycle naphthalénique.

13. Polyimide sulfoné selon la revendication 7, dans lequel C_1 et C_2 sont tous deux des cycles naphthaléniques.

14. Polyimide sulfoné selon la revendication 7, dans lequel Ar_1 est un groupe diphénylméthane et Ar_2 est un groupe biphényl-disulfonique.

15. Polyimide sulfoné selon la revendication 7, dans lequel Ar_1 est un groupe benzénique et Ar_2 un groupe biphényl-disulfonique.

16. Procédé selon la revendication 7, dans lequel Ar_1 est un groupe diphényléther et Ar_2 est un groupe biphényl-disulfonique.

17. Membrane comprenant un polyimide sulfoné selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

18. Dispositif de pile à combustible comprenant au moins une membrane selon la revendication 17.

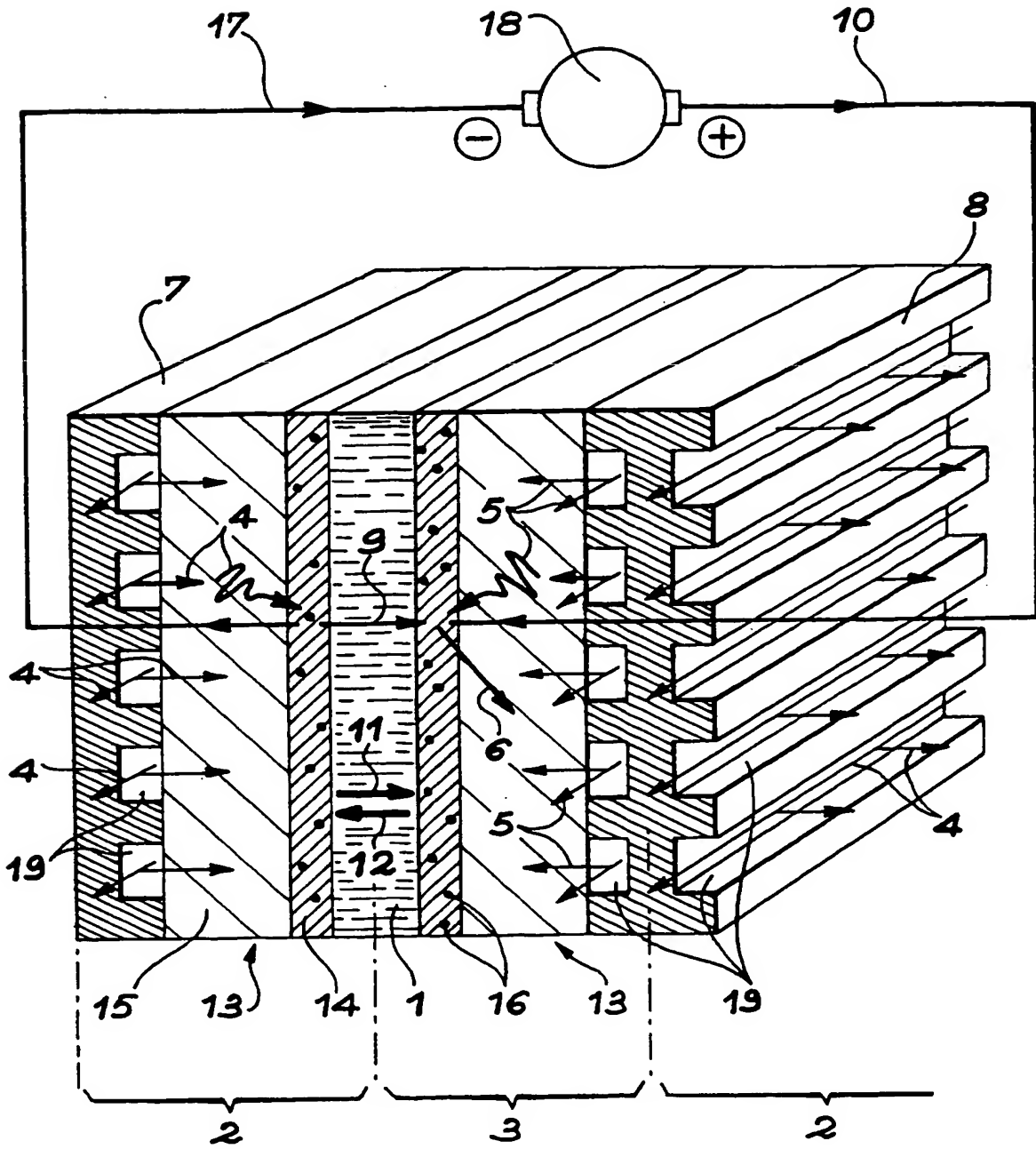
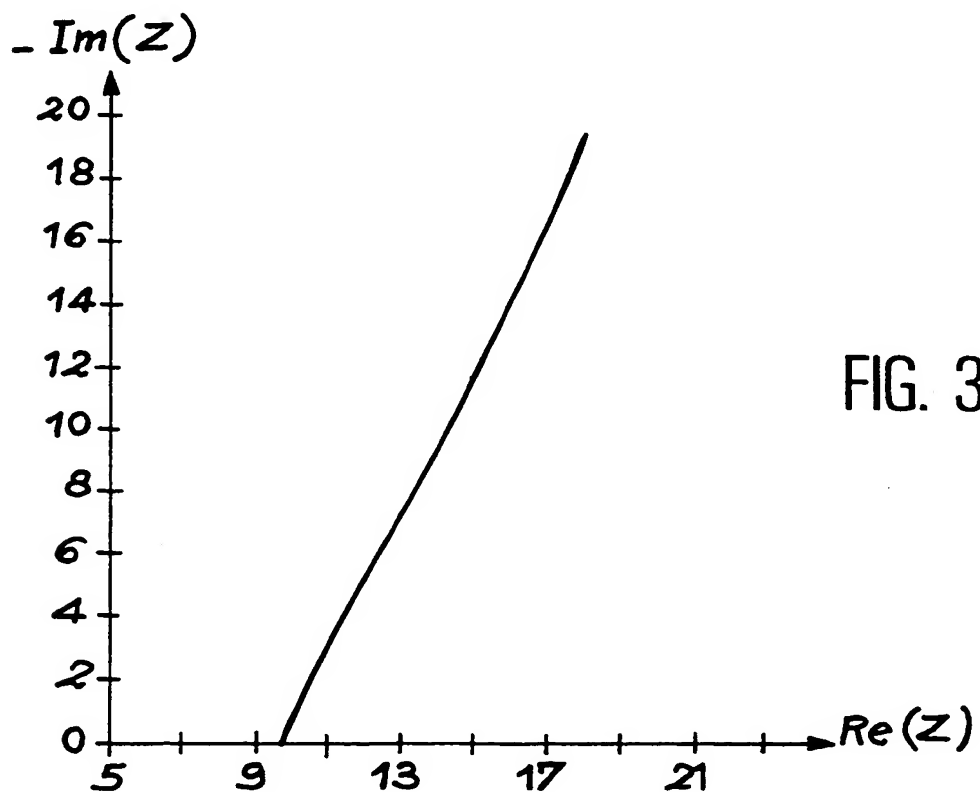
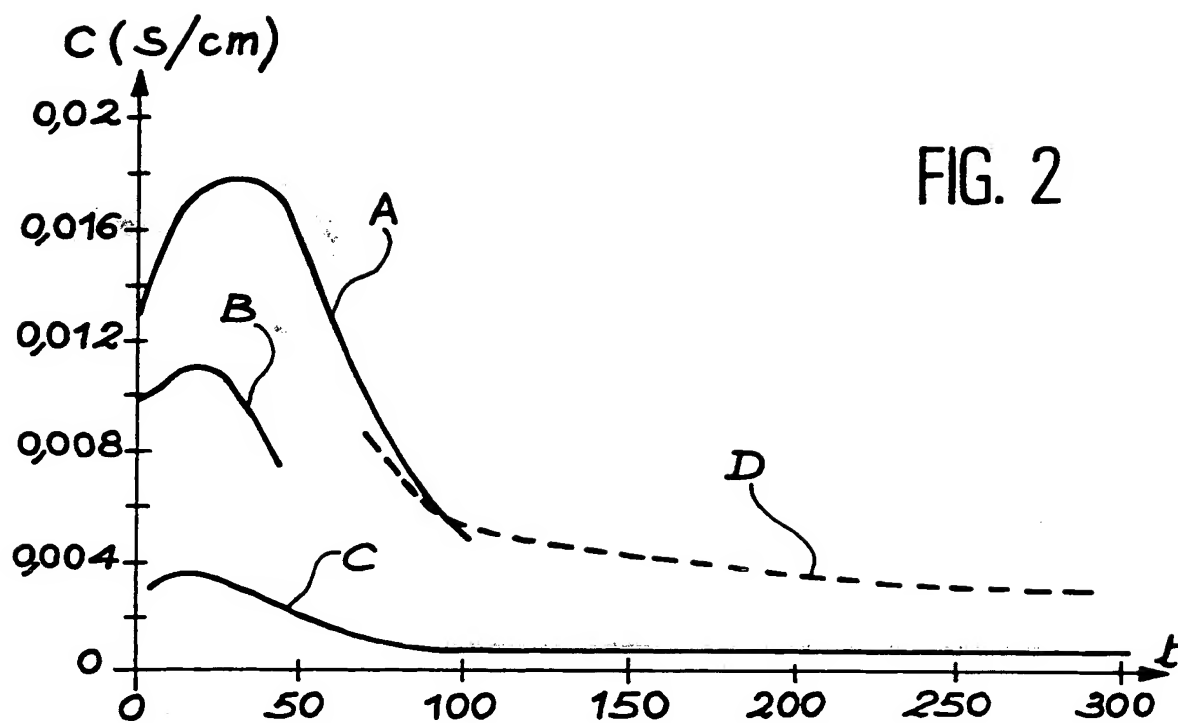


FIG. 1



3/3

